
ROHSTOFFSPEZIFISCHE ENTWICKLUNG, CHARAKTERISIERUNG UND
OPTIMIERUNG VON NANOSTRUKTURIERTEN KOHLENSTOFFPOROSITÄTEN
FÜR DIE ANWENDUNG IM ELEKTROCHEMISCHEN
DOPPELSCHICHTKONDENSATOR

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

(Dr. rer. nat.)

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER UNIVERSITÄT AUGSBURG

VORGELEGT VON

RAPHAELA BURZLER



INSTITUT FÜR PHYSIK

LEHRSTUHL FÜR RESSOURCENSTRATEGIE

AUGSBURG, MAI 2013

1. GUTACHTER:	PROF. DR. ARMIN RELLER
2. GUTACHTER:	PROF. DR. ALOIS LOIDL
TAG DER EINREICHUNG:	24. MAI 2013
TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG:	11. JULI 2013

*„JEDER, DER SICH ERNSTHAFT MIT DER WISSENSCHAFT BESCHÄFTIGT,
GELANGT ZU DER ÜBERZEUGUNG,
DASS SICH IN DEN GESETZMÄßIGKEITEN DER WELT EIN DEM MENSCHLICHEN
UNGEHEUER ÜBERLEGENER GEIST MANIFESTIERT,
DEM GEGENÜBER WIR MIT UNSEREN BEScheidenEN KRÄFTEN
DEMÜTIG ZURÜCKSTEHEN MÜSSEN.“*

ALBERT EINSTEIN

DIE NOTWENDIGEN PRAKTISCHEN ARBEITEN FÜR DIE VORLIEGENDE DISSERTATION WURDEN IM ZEITRAUM VON 11.2008 – 04.2011 IN KOOPERATION MIT DER FIRMA *SGL CARBON GMBH* DURCHFÜHRT. AUFGRUND DESSEN UNTERLIEGEN EINIGE INFORMATIONEN EINER GEHEIMHALTUNGSPFLICHT, DIE ALS SOLCHE GEKENNZEICHNET SIND. ICH BITTE DEN LESER UM VERSTÄNDNIS, DASS DIESE GEHEIMHALTUNGSPFLICHT EINGEHALTEN WURDE.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	
ELEKTROCHEMISCHER DOPPELSCHICHTKONDENSATOREN	5
2.1 HISTORISCHER ÜBERBLICK.....	7
2.2 AUFBAU UND FUNKTIONSPRINZIP	8
2.3 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK	13
3. ROHSTOFFSPEZIFIKATION	21
3.1 BRAUNALGE <i>LESSONIA NIGRESCENS</i>.....	22
3.1.1 VORKOMMEN.....	22
3.1.2 AUFBAU UND STRUKTUR	23
3.2 KOKS UND KOHLE	25
3.2.1 PETROLKOKS	25
3.2.2 PECHKOKS	29
3.2.3 ACETYLENKOKS	32
3.2.4 ANTHRAZITKOHLE	33
3.3 AKTIVKOHLENSTOFF – HOCHMIKROPORÖSER KOHLENSTOFF.....	34
3.3.1 DAS ELEMENT KOHLENSTOFF	34
3.3.2 ENTSTEHUNGSGESCHICHTE	39
3.3.3 HERSTELLUNG	40
3.3.4 STRUKTUR, POROSITÄT UND OBERFLÄCHENFUNKTIONALITÄTEN.....	43
4. EXPERIMENTELLE METHODEN	49
4.1 HERSTELLUNG DER NANOPORÖSEN KOHLENSTOFFE	49
4.1.1 PYROLYSE	49
4.1.2 CHEMISCHE AUFREINIGUNG, MAHLEN UND TEMPERIERUNG	50
4.1.3 AKTIVIERUNG MIT KALIUMHYDROXID ODER KOHLENSTOFFDIOXID	50
4.2 STRUKTURAUFKLÄRENDE UND OPTISCHE METHODEN	52
4.2.1 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE	52
4.2.2 RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE	53
4.2.3 MIKROSKOPIE.....	54
4.3 PHYSISORPTIONSMESSUNGEN MIT STICKSTOFF UND KOHLENSTOFFDIOXID	55
4.3.1 GRUNDLAGEN	55
4.3.2 DIE <i>BET</i> -METHODE.....	61
4.3.3 DAS <i>GURVICH</i> -MODELL	63

4.3.4	DIE V-t-METHODE	64
4.3.5	DIE DUBININ-RADUSHKEVICH-METHODE	67
4.3.6	DIE DICHT-FUNKTIONAL-THEORIE UND MONTE-CARLO-SIMULATION.....	69
4.4	PRÄPARATION FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG.....	71
4.5	GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMIE.....	74
4.5.1	ELEKTROLYTISCHE LEITFÄHIGKEIT	74
4.5.2	KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROLYTLEITFÄHIGKEIT	82
4.5.3	ORGANISCHE UND WÄSSRIGE ELEKTROLYTE	84
4.5.4	ELEKTROLYTISCHE DOPPELSCHICHT.....	86
4.5.5	DREIECKSPANNUNGSMETHODE – ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE.....	88
4.6	ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE.....	93
4.6.1	DIELEKTRISCHE GRUNDLAGEN	93
4.6.2	DIELEKTRISCHE RELAXATION.....	98
4.6.3	DARSTELLUNG IM NYQUIST-DIAGRAMM	104
4.6.4	FITPROGRAMM, ERSATZSCHALTBILD UND FITPARAMETER.....	108
4.6.5	DIELEKTRIK DES ORGANISCHEN ELEKTROLYTEN 1M TEABF ₄ /AN	113
5.	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION	117
5.1	BRAUNALGE LESSONIA NIGRESCENS	117
5.1.1	PUBLIKATIONSÜBERSICHT	117
5.1.2	VORUNTERSUCHUNGEN VON ALGINSÄURE UND NATRIUMALGINAT.....	120
5.1.3	BESTIMMUNG DER PROZESSPARAMETER	122
5.1.4	GASADSORPTIONSANALYSE	129
5.1.5	ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF ₄ /AN.....	134
5.1.6	AKTIVIERUNG MIT NATRIUMALGINAT.....	137
5.1.7	CHEMISCHE AKTIVIERUNG MIT KALIUMHYDROXID.....	139
5.1.8	PHYSIKALISCHE AKTIVIERUNG MIT KOHLENSTOFFDIOXID	148
5.1.9	WÄSSRIGE ELEKTROLYTSYSTEME	158
5.1.10	CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE	162
5.1.11	ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE	172
5.1.12	HOCHTEMPERATURVERHALTEN.....	183
5.1.13	RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE.....	186
5.2	PETROLKOKS.....	193
5.2.1	BESTIMMUNG DER PROZESSPARAMETER	193
5.2.2	GASADSORPTIONSANALYSE	194
5.2.3	ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF ₄ /AN.....	199
5.2.4	PHYSIKALISCHE AKTIVIERUNG MIT KOHLENSTOFFDIOXID	204
5.2.5	WÄSSRIGE ELEKTROLYTSYSTEME	211
5.2.6	CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE	216
5.2.7	ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE	222
5.2.8	HOCHTEMPERATURVERHALTEN.....	227
5.2.9	RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE.....	230

5.3 PECHKOKS	236
5.3.1 GASADSORPTIONSANALYSE	236
5.3.2 ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF ₄ /AN.....	241
5.3.3 CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE.....	246
5.3.4 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE	250
5.4 ACETYLENKOKS	256
5.4.1 GASADSORPTIONSANALYSE	256
5.4.2 ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF ₄ /AN.....	261
5.4.3 CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE.....	265
5.4.4 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE	269
5.5 ANTHRAZIT	275
5.5.1 GASADSORPTIONSANALYSE	275
5.5.2 ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF ₄ /AN.....	280
5.5.3 CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE.....	284
5.6 EVALUATION DER NANOSTRUKTURIERTEN AKTIVKOHLENSTOFFE	288
6. ZUSAMMENFASSUNG	299
ANHANG	305
A. FEHLERRECHNUNG	305
B. FLÄCHENDRUCKBERECHNUNG	312
C. ERGÄNZENDE TEM- UND REM-BILDER	313
D. ABKÜRZUNGS-, SYMBOL-, KONSTANTEN- UND EINHEITSVERZEICHNIS	319
LITERATURVERZEICHNIS	327
DANKSAGUNG	343
ZUR PERSON.....	345

1. EINLEITUNG

Im Jahr 2013 sind die täglichen Schlagzeilen geprägt von exorbitant gestiegenen Rohstoffpreisen. Der zunehmende Konsum der Gesellschaft und die daraus folgende Ressourcenknappheit ist ein allgegenwärtiges Thema. Doch das Bewusstsein der Menschheit für die zur Neige gehenden Ressourcen unserer Erde hinkt der aktuellen Brisanz dieses Themas hinterher. Vor allem in den industrialisierten Ländern reißt der unkontrollierte Konsum unzähliger Güter nicht ab, ohne dass sich die Verbraucher in den meisten Fällen über die dahinterstehenden Entstehungsketten und teilweise sehr weiten Lieferwege der Produkte bewusst sind. Speziell im Bereich der Kommunikationselektronik gilt der Grundsatz: Immer noch kleiner, flacher und innovativer. Aber dass hier eine Vielzahl kleinster Mengen sehr seltener Elemente als Bauteile zum Einsatz kommen, die fast unmöglich wiederzugewinnen sind, das wissen die wenigsten Endverbraucher. Da sind beispielsweise nur die Mengen an „Alt-Handys“ zu nennen, die jedes Jahr in Schubladen verschwinden, deren Rohstoffe vermutlich für immer verloren sind und niemals recycelt werden. Doch das Problem ist viel weitreichender: Betrachten wir einmal die Ressource Wasser. In Deutschland ist das – zumindest derzeit – kein Thema. Ganz anders sieht es indessen beim folgenden Beispiel aus: Eine der ältesten und bedeutendsten Kulturpflanzen der Erde ist die Baumwolle, die bereits seit Jahrtausenden zur Herstellung von Kleidung verwendet wird. Neben synthetisch hergestellten Industriefasern ist die Baumwolle als Naturfaser noch immer mit einem Weltmarktanteil von 40 % der wichtigste Rohstoff für die Produktion von Textilien. Doch der Anbau und die Kultivierung dieser Nutzpflanze in meist sehr trockenen Gebieten verlangt Unmengen an Wasser mit den dafür nötigen Bewässerungssystemen. Alleine im Jahr 2008 benötigte die weltweite Baumwollproduktion eine Wassermenge von 256 Billionen Liter. Dieser sehr hohe Verbrauch lässt Süßwasservorkommen, wie beispielsweise den Aralsee, mit der Zeit regelrecht von der Landkarte verschwinden [1]. Somit wird in den nächsten Jahrzehnten die absolut existentielle Ressource Wasser auch immer öfter auf der roten Liste knapper Ressourcen zu finden sein. Eine weitere nicht mehr wegzudenkende Basis unseres Daseins ist der Rohstoff Erdöl. Gerade in Bezug auf Erdöl, Erdgas und Kohle existieren Zukunftsszenarien, dass der Bedarf dieser Rohstoffe aufgrund des Bevölkerungswachstums auch in den kommenden Jahren sehr steil ansteigen wird [2]. Aufgrund dessen sind Forschungsaktivitäten auch immer mehr darauf ausgerichtet, nachwachsende Rohstoffe einzusetzen und Substitutionsmaterialien zu finden.

In Deutschland hat man politisch nach der Atomkatastrophe von *Fukushima* im Jahr 2011 verstärkt den Weg der Energiewende eingeschlagen. Diese Wende bedeutet die Abkehr von Atomenergie und Erdöl, hin zu alternativen Energien wie Solarenergie oder Windkraft. Letztendlich soll im Jahr 2022 das letzte Atomkraftwerk in Deutschland abgeschaltet werden, doch eine Frage bleibt dabei offen: Können die erneuerbaren Energien den deutschen Strombedarf langfristig decken? Im Rahmen der Energiewende zeigt vor allem auch der Weg der Fortbewegung in Richtung Elektromobilität, deren Strombedarf ebenfalls von den neu erschlossenen Energiequellen gedeckt werden müsste. Für diese zukunftsweisende Technologie muss das Automobil geradezu neu erfunden werden, doch die vorteilhaften Auswirkungen auf das täglich immer mobilere Leben sind unverkennbar. In einigen Automobilen und Transport-

fahrzeugen ist die Vorstufe zum rein elektrischen Antrieb bereits in der sogenannten Hybridtechnologie umgesetzt. Dabei handelt es sich um die Kombination eines Energiewandlers in Form eines konventionellen Verbrennungsmotors mit Energiespeichern in Form von Akkumulatoren. Diese neuartige Antriebsform besitzt vor allem auch positive Einflussfaktoren auf die Lebensqualität und die Umwelt, denn sie ermöglicht die Einsparung von sehr großen Mengen an fossilen Treibstoffen bei gleichzeitiger Reduzierung des Treibhausgases CO_2 , das bekanntlich stark zur Erderwärmung beiträgt. Insbesondere für die schnelle Bereitstellung elektrischer Energie kommen dabei Energiespeicher zum Einsatz, die auch der Abdeckung von auftretenden Leistungsspitzen dienen. Ein Vorteil besteht in der schnellen Speicherung von Bremsenergie, die dann für Beschleunigungsvorgänge zügig wieder abgerufen werden kann. Das dafür eingesetzte Bauteil wird umgangssprachlich als „Superkondensator“ oder „Supercap“ bezeichnet, wobei es sich genau genommen um einen elektrochemischen Doppelschichtkondensator handelt. Dieser basiert auf der Funktionsweise eines klassischen Plattenkondensators und wird zusammen mit den nötigen theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 näher erläutert. Vorteile im Vergleich zu herkömmlichen Batterie- oder Akkumulatorsystemen sind die sehr lange Lebenszeit von über zehn Jahren mit einer problemlosen Anwendung von mehr als 500.000 Lade- und Entladezyklen und einem sehr hohen Wirkungsgrad von deutlich über 90 % [3].

Eine der wichtigsten Materialklassen, die dabei als Elektrodenmaterial zur Anwendung kommt, sind überaus poröse Kohlenstoffe mit Oberflächen im Bereich von mehreren Tausend Quadratmetern pro Gramm und strukturierten Hohlräumen im Nanometerbereich. Seit Jahrzehnten als Aktivkohlenstoffe bekannt, erfahren diese Materialien durch die Verwendung in Superkondensatoren einen neuen technologischen Aufschwung. Die Möglichkeiten zur Energiespeicherung und Leistungsgenerierung in diesen Systemen ist jedoch durchaus noch verbesserungswürdig. Somit besteht auch heute noch der Bedarf an Aktivkohlenstoffen, die bessere Eigenschaften zeigen in Bezug auf höhere spezifische Kapazitäten, Energien und Leistungen als die bisher verfügbaren Materialien. Die Rohstoffbasis für diese Hochleistungsmaterialien bilden neben verschiedenen Kohlen, Koksen und Ruß auch nachwachsende Rohstoffe, wie Fruchtkerne, Nussschalen, Hölzer, Gräser und pflanzliche Reste [4 – 24]. Die Rohstoffe biologischen Ursprungs werden dabei durch geeignete Hochtemperaturbehandlungen unter Sauerstoffausschluss zu hochreinen Kohlenstoffen umgewandelt. Dieser Schritt entfällt bei der Verwendung bereits hochreiner Kohlenstoffe, wie Kohlen, Koksen oder Ruß. Anschließend erfolgt die Generierung einer Porositätsstruktur im Kohlenstoffgerüst über Verfahren der chemischen oder physikalischen Aktivierung. Die Bedingungen dieses Aktivierungsprozesses, wie Massenverhältnis des Kohlenstoffes zum Aktivierungsreagenz, Aufheizrate, Endtemperatur, Flussgeschwindigkeit des Spülgases oder Aktivierungszeit, sind dabei entscheidend für die endgültigen Porositätseigenschaften im Material. Die hergestellte Nanostruktur im Anwendungsmaterial bildet die entscheidende Basis für das Speicherungsvermögen im elektrochemischen Doppelschichtkondensator, denn der Mechanismus beruht auf der elektrostatischen Adsorption von geladenen Ionen aus einem Elektrolytsystem im gesamten porösen Netzwerk des Kohlenstoffes. Dabei kommen Elektrolyte mit unterschiedlich großen Ionen zum Einsatz, die eine angepasste Porositätsstruktur für die Generierung der maximalen Speicherkapazität erfordern.

Aufgrund der zu Beginn erwähnten Problematik der allgegenwärtigen Rohstoffknappheit besteht die grundlegende Idee der vorliegenden Arbeit in der Herstellung eines neuartigen Aktivkohlenstoffes mit herausragenden Eigenschaften aus einem nachwachsenden Rohstoff. Dadurch galt es in der Anfangsphase, zunächst geeignete Rohstoffe unterschiedlichen Ursprungs auszuwählen, um diese anschließend in reine, hochporöse Funktionskohlenstoffe mit nanostrukturierten Hohlräumen umzuwandeln. Auf die Spezifikation der verwendeten Rohstoffe wird ausführlich in Kapitel 3 eingegangen. Im Anschluss an die Auswahl der Rohstoffe sollen durch die Anpassung der Versuchsbedingungen und die Anwendung unterschiedlicher Herstellungsverfahren die Materialeigenschaften immer mit Blick auf die Endanwendung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator entwickelt und optimiert werden. Um dies zu ermöglichen, steht eine facettenreiche Palette an modernen Methoden der Materialanalytik zur Verfügung. Neben speziell für hochporöse Materialien eingesetzte Messmethoden der Physisorptionsanalyse kommen auch modernste Verfahren im Bereich der Oberflächenanalytik, der Batterietestmethodik und der dielektrischen Materialcharakterisierung zum Einsatz. Die Grundlagen dieser experimentellen Methoden werden in Kapitel 4 erläutert. Motiviert durch die Erkenntnisse auf dem Gebiet der Aktivkohlenstoffherstellung für Superkondensatoren aus einer ganz speziellen Braunalgenart [25 – 27], wird im Abschnitt 5.1 der experimentellen Ergebnisse gezielt das Potential dieser Pflanze detailliert untersucht. Jedoch als die Möglichkeiten dieses Rohstoffes ausgeschöpft waren, wurden vor allem zum Vergleich nötiger Eigenschaften weitere jedoch nicht nachwachsende Rohstoffe herangezogen. Im Anschluss an den biologischen Rohstoff werden drei unterschiedliche Koksarten und eine Kohleart ebenfalls für die Aktivkohlenstoffherstellung verwendet und für den möglichen technischen Einsatz im Superkondensator untersucht. Abschließend werden in Kapitel 5.6 die jeweils potenziell besten Materialien aus den Versuchsreihen eines Rohstoffes miteinander evaluiert, um die außergewöhnlichen Eigenschaften der einzelnen Aktivkohlenstoffe aus den fünf unterschiedlichen Rohstoffen für die Anwendung gegenüber zu stellen. Somit wird im Rahmen dieser Arbeit auf folgende Fragestellungen eingegangen: Kann auf der Basis eines nachwachsenden Rohstoffes ein konkurrenzfähiges Aktivkohlenstoffmaterial für Superkondensatoren hergestellt werden? Und wenn ja, welche Prozessbedingungen sind dabei speziell für diesen Rohstoff nötig? Was ist für die verwendeten Rohstoffe die „ideale“ Porosität für maximale Energie- und Leistungswerte und wie kann diese Struktur effizient erzeugt werden? Welche Porosität muss für das entsprechende Elektrolytsystem vorliegen und welche Vor- und Nachteile ergeben sich aus den verschiedenen Elektrolytsystemen? Was sind die entscheidenden Eigenschaften eines Materials, damit es in seiner Gesamtheit als „ideal“ für den Superkondensator gelten kann? Diese und viele weitere Aspekte der anwendungsorientierten Materialwissenschaften werden im Verlauf der vorliegenden Arbeit detailliert beleuchtet und diskutiert. Dazu führt der Weg von einer geeigneten Rohstoffauswahl über die effiziente Entwicklung, Charakterisierung und Optimierung der nanostrukturierten Kohlenstoffporositäten bis hin zur Einschätzung des technischen Anwendungspotentials.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

ELEKTROCHEMISCHER DOPPELSCHICHTKONDENSATOREN

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Forschungsarbeiten der Materialentwicklung galten alle der Anwendung in einem elektrochemischen Kondensator, der auch Superkondensator (*engl. Supercapacitor / Supercap*) oder Ultrakondensator (*engl. Ultracap*) genannt wird. Bei diesen Kondensatoren unterscheidet man zwei wesentliche Typformen, zum einen den elektrochemischen Doppelschichtkondensator (*engl. electrochemical double layer capacitor, EDLC*) und zum anderen die sogenannten Pseudo-Kondensatoren (*P-EDLC*) oder Redox-Superkondensatoren. Während bei den *EDLCs* hochporöse Speichermaterialien, wie Aktivkohlenstoffe als Elektrodenmaterial zum Einsatz kommen [28–33], werden bei den Pseudo-Kondensatoren Übergangsmetalloxide, wie beispielsweise Rutheniumdioxid (RuO_2) oder Mangandioxid (MnO_2) eingesetzt [34–41]. Bei den Aktivkohlenstoffen basiert der Speichermechanismus auf der reinen Adsorption der Elektrolytionen in einer elektrochemischen Doppelschicht, während bei den Metalloxiden reversible Oberflächenreaktionen stattfinden. Da sich die gesamte Abhandlung mit der Entwicklung, Charakterisierung und Optimierung von hochmikroporösen Kohlenstoffen beschäftigt wird im Folgenden nicht weiter auf die Typform des Pseudo-Kondensators eingegangen, sondern die Anwendung konzentriert sich ausschließlich auf den elektrochemischen Doppelschichtkondensator.

Der *EDLC* besitzt eine höhere Energiedichte als vergleichbare elektrische Kondensatoren und eine höhere Leistungsdichte als konventionelle Batterien. Somit handelt es sich genau genommen nicht um einen Energie-, sondern um einen Leistungsspeicher [42–46]. Dieser ist geeignet für Anwendungen, bei denen sehr starke Leistungspulse während eines sehr kurzen Zeitintervalls – maximal einige Sekunden – benötigt werden. Je nach Betriebsspannung für die jeweilige Anwendung, kann der *EDLC* mit wässrigen oder nicht-wässrigen Elektrolyten betrieben werden. Die wässrigen Systeme sind dabei auf die Zersetzungsspannung von Wasser um die 1.0 V begrenzt, während organische Elektrolyte oder ionische Flüssigkeiten eine Spannung von bis zu 3.0 V ermöglichen. Aktuelle Anwendungen finden sich bereits in Automobilen, Straßenbahnen, Bussen, Kränen, Gabelstaplern und Windturbinen. Bei Fortbewegungsmitteln dient der Superkondensator zur Unterstützung des Hybridantriebssystems während der Beschleunigung und zur Rückgewinnung der Bremsenergie, was als regenerativer Bremsvorgang bezeichnet wird. Im Falle des Automobils dient der elektrochemische Doppelschichtkondensator immer nur als Additivkomponente zu einer herkömmlichen Stromquelle. Die *Abbildung 2.1* zeigt schematisch die Abhängigkeit der spezifischen Leistung von der spezifischen Energie für einige bekannte elektrochemische Speicher und Wandler nach KÖTZ *et al.* [47]. Dabei schließen die Superkondensatoren die Lücke zwischen klassischen Kondensatoren und Batterien, wobei ihre Energiedichte bis zu 100 Wh/kg und ihre Leistungsdichte bis zu 10^6 W/kg erreichen kann. Die Darstellung verdeutlicht ebenfalls die Lade- und Entladezeiten, bei denen die jeweilige Komponente zum Einsatz kommt, wobei die Supercaps zwischen einigen Minuten bis zu Bruchteilen einer Sekunde betrieben werden können.

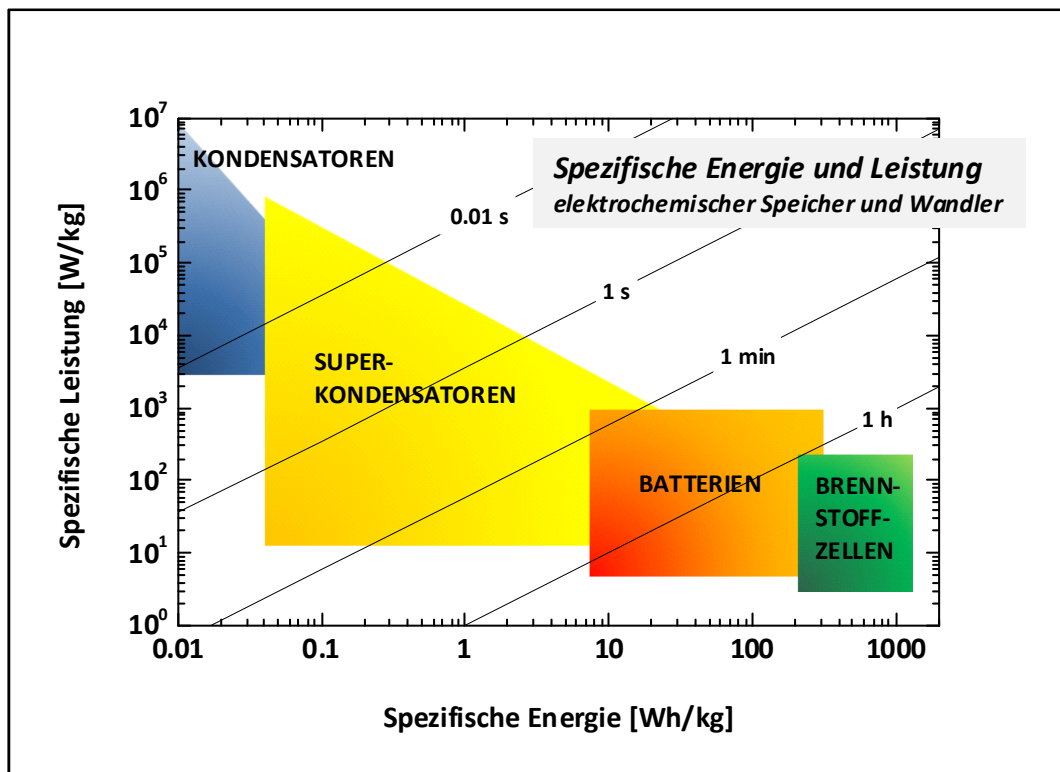


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der spezifischen Leistung in Abhängigkeit der spezifischen Energie für verschiedene elektrochemische Speicher und Wandler [47]

Diese überaus schnellen Betriebszeiten zur Bereitstellung von Energie und hoher Leistung resultieren aus dem Aufbau und der Funktionsweise der Superkondensatoren. Denn befinden sich zwei hochporöse Kohlenstoffelektroden in einem ausgewählten Elektrolytssystem, so arbeitet die elektrochemische Zelle eines Doppelschichtkondensators wie zwei elektrische Plattenkondensatoren. Beim Laden des Kondensators adsorbieren Elektrolytionen an der Elektrodenoberfläche (Aktivkohlenstoffoberfläche) und bilden das Dielektrikum aus. Die so gebildete elektrolytische Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt ist nur einige Nanometer dünn (vgl. Kapitel 4.5.4) und verhält sich wie ein Plattenkondensator. Die Besonderheit des EDLC liegt folglich in der reinen Oberflächenadsorption der Elektrolytionen ohne den Ablauf von chemischen Reaktionen, was eine sehr lange Lebensdauer und hohe Anzahl an Lade- und Entladezyklen ermöglicht. Nach einem kurzen historischen Überblick im nachfolgenden Kapitel, wird in Kapitel 2.2 noch einmal detailliert der Aufbau und die Funktionsweise des elektrochemischen Doppelschichtkondensators erklärt.

2.1 HISTORISCHER ÜBERBLICK

Am Anfang des Zeitalters der Elektrizität steht die Erfindung der *Volta'schen Säule* von *Alessandro Volta* (1745 – 1827) im Jahre 1800, die bis heute den Vorläufer der Batterie darstellt. Doch bereits die ursprünglich von *Ewald von Kleist* (1700 – 1748) sehr viel früher entwickelte *Leidener Flasche* stellt die eigentliche, älteste Bauform eines Kondensators dar. Damals im Jahre 1745 wurde die geringe Doppelschichtkapazität an der Grenzfläche zwischen Metall und Lösungsmittel noch nicht als solche erkannt, aber das Prinzip der Speicherung elektrischer Energie war eine Sensation an sich. *Benjamin Franklin* (1706 – 1790) prägte in den Jahren nach 1749 durch das Hintereinanderschalten von *Leidener Flaschen* den Ausdruck der Batterie und *Michael Faraday* (1791 – 1867) erfand den Begriff des Dielektrikums. Ebenfalls wurde nach ihm im Jahre 1950 die SI-Einheit für Kapazität, das „*Farad*“ ($1 \text{ F} = 1 \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} = 1 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1}$), benannt. Bereits 1853 formulierte *Hermann von Helmholtz* (1821 – 1894) das ursprüngliche Konzept der elektrolytischen Doppelschicht in einer elektrochemischen Zelle. Was damals noch sehr wenig Beachtung fand, wurde erst durch die aufkommende Theorie der diffusen Doppelschicht in der ersten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts (vgl. Kapitel 4.5.4) wieder verstärkt zur Kenntnis genommen. Letztendlich stellt das Patent von *Howard Becker* im Jahr 1957 [48] die Geburtsstunde des elektrochemischen Doppelschichtkondensators dar, da hier erstmals die Kapazität tatsächlich auf adsorbierten Elektrolytionen basierte (Abbildung 2.2). In den späten 1970er Jahren brachte die Firma *Nippon Electric Company (NEC)* die ersten kommerziell erhältlichen elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren für elektrische Anwendungen mit dem Namen „*Superkondensator*“ in den weltweiten Handel [49]. Ungefähr zehn Jahre später, begründet durch militärische Visionen, wie Laser- oder Lenk- waffen, erhöhten sich die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Superkondensatoren. Heutzutage werden Superkondensatoren weltweit ca. zu 61 % von asiatischen (z.B. *NEC-Tokin*, *Panasonic*, *Hitachi*, *NESSCAP*, *LS Cable*) [50], zu 6 % von europäischen (z.B. *batScap* [51], *WIMA* [52]) und zu 24 % von amerikanischen (z.B. *Maxwell Technologies* [53]) Herstellern produziert [54, 55] (vgl. Kapitel 2.3).

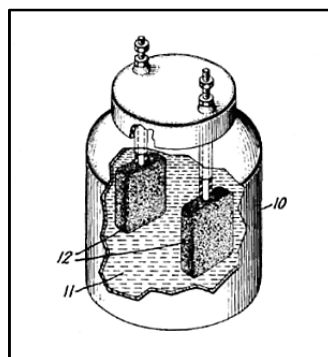


Abbildung 2.2: Aufbau eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators aus dem ersten Patent im Jahr 1957 von Howard Becker [48]; 10: Gehäuse, 11: Elektrolyt und 12: poröse Kohlenstoffelektroden

2.2 AUFBAU UND FUNKTIONSPRINZIP

AUFBAU

Die kommerziell am häufigsten verwendete Form eines *EDLC* ist der Wickelkondensator. Die positive und die negative Elektrode bestehen aus einer mit hochporösem Aktivkohlenstoffpulver beschichteten Aluminiumfolie. Die Herstellung dieser Elektroden stellt eine der wichtigsten Kernkompetenzen im großtechnischen Produktionsprozess dar, denn die Schwierigkeit liegt dabei in der festen Verbindung zwischen der metallischen Folie und dem Pulver. Dazu wird oftmals das Aktivkohlenstoffpulver zusätzlich mit einem Leitfähigkeitsadditiv und einem Polymerbinder vermengt. Diese beiden „Elektrodentapes“ werden anschließend mit einem isolierenden Separator, zur Vermeidung eines Kurzschlusses, zu einer zylindrischen Form aufgerollt (*Abbildung 2.3 b*). Dieser gewickelte Kondensator aus positiver und negativer Elektrode und dem ladungstrennenden Separator wird anschließend in einem zylindrischen Gehäuse mit Elektrolyt getränkt und luftdicht verschlossen. In *Abbildung 2.3 a*) ist ein Superkondensator der *K2 Serie* von *Maxwell Technologies* dargestellt [56], der in dieser Form käuflich zu erwerben ist.

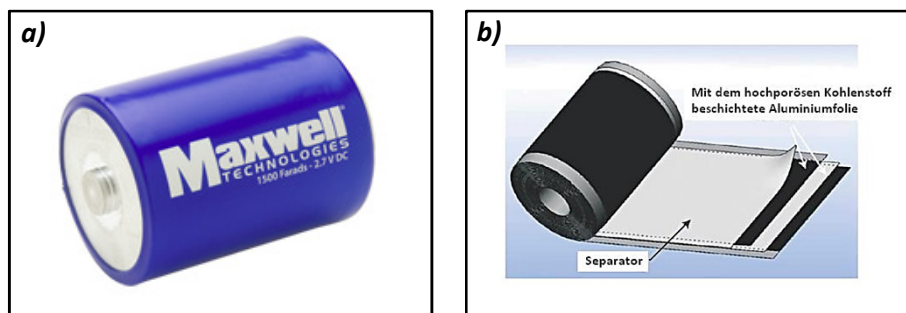


Abbildung 2.3: a) Ein Superkondensator der K2 Serie von Maxwell Technologies [56] und b) der innere Aufbau eines gewickelten Superkondensators [57]

Ergänzend zeigt die *Abbildung 2.4* rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Elektrode aus einem Wickelkondensator der Firma *Maxwell Technologies*. Zum einen wird der Querschnitt der mit hochporösem Aktivkohlenstoff beschichteten Aluminiumfolie gezeigt, wobei die Kohlenstoffschicht auf einer Seite der metallischen Folie ca. doppelt so dick ist, wie auf der anderen. Die Aluminiumfolie besitzt eine Dicke von ca. 30 μm und die beiden Kohlenstoffschichten ca. 50 μm bzw. 120 μm , was gesamt eine Elektrodendicke von ca. 200 μm ergibt. Zum anderen ist eine Draufsicht auf die auslaufende Kohlenstoffschicht auf der Aluminiumfolie zu sehen. Die Oberflächenstrukturen des Aluminiums deuten auf eine hochporöse Oberfläche hin, was charakteristisch für eine geätzte Folie ist. Dies ermöglicht eine bessere Haftung zwischen Metall und Kohlenstoff. Auch bei dem Kohlenstoffpulver ist erkennbar, dass die Schicht aus einer Mischung von stark unterschiedlich großen Partikeln besteht und diese zum Teil weitaus größere Dimensionen aufweisen, als die Strukturen der Aluminiumfolie, in die sich die Partikel bei der Beschichtung verkeilen.

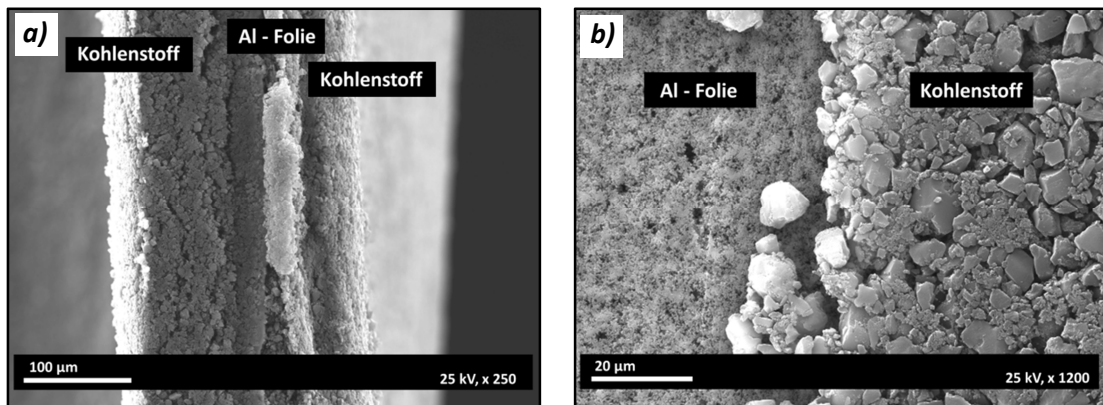


Abbildung 2.4: REM-Bilder einer Maxwell-Elektrode: a) Querschnitt einer mit Kohlenstoff beschichteten Aluminiumfolie, b) Draufsicht auf den Übergang von der Kohlenstoffbeschichtung zur reinen Aluminiumfolie

FUNKTIONSPRINZIP

Befindet sich ein elektrochemischer Doppelschichtkondensator im ungeladenen Zustand, so bewegen sich die positiv und negativ geladenen Ionen des Leitsalzes ungeordnet im Lösungsmittel. Die Polarisierung der beiden Elektroden durch eine äußere Spannungsquelle bewirkt an der positiven Elektrode (Anode) einen Elektronenmangel und an der negativen Elektrode (Kathode) einen Elektronenüberschuss. In diesem Zustand wird der Kondensator geladen, wobei die positiv geladenen Ionen (Kationen) im Lösungsmittel zur Kathode und die negativ geladenen Ionen (Anionen) zur Anode wandern. Bei der Ankunft der geladenen Ionen an der porösen Elektrodenoberfläche adsorbieren diese im Idealfall ausschließlich elektrostatisch. Je größer die adsorbierte Ionenmenge an der hochporösen Kohlenstoffoberfläche ist, desto höher ist die im Kondensator gespeicherte Energie. Dieser Übergang eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators vom ungeladenen in den geladenen Zustand ist stark vereinfacht in der *Abbildung 2.5 a)* dargestellt. Der schematisierte Adsorptions- und Desorptionsmechanismus der Elektrolytionen beim Lade- und Entladevorgang ist ergänzend in der *Abbildung 2.5 b)* auf nanoskopischer Skala gezeigt. Zu sehen ist eine positiv geladene Elektrode, an die sich die negativ geladenen Ionen aus der Elektrolytlösung anlagern. Im Idealfall sollte die Porengeometrie exakt auf die Größe der Elektrolytionen abgestimmt sein, so dass für die Generierung der Doppelschichtkapazität kein Porenvolumen ungenutzt bleibt (vgl. Kapitel 2.3).

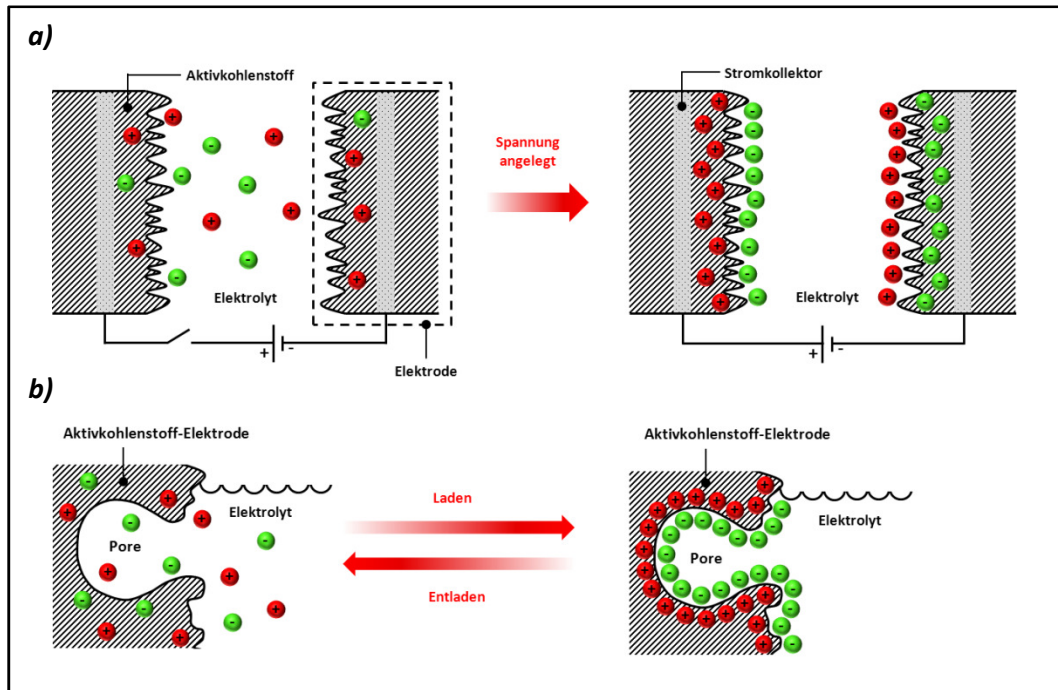


Abbildung 2.5: a) Funktionsprinzip eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators und b) Adsorption der Elektrolytionen in einer Mikropore; jeweils links im ungeladenen Zustand ohne und rechts im geladenen Zustand mit Adsorption der Elektrolytionen an der porösen Aktivkohlenstoffoberfläche [58]

Gemäß der *Abbildung 2.5 a)* entspricht dabei jede Elektrode aufgrund der Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht im dazugehörigen Ersatzschaltbild einem einzelnen Kondensator mit der Kapazität C_e^+ (Anode) beziehungsweise C_e^- (Kathode) (vgl. Kapitel 4.5.4). Da es sich somit um eine Reihenschaltung von zwei Kondensatoren handelt, wird die Gesamtkapazität einer Testzelle C_{Zelle} mit zwei Elektroden, gemäß der Gleichung (2.1) durch die Elektrode mit dem geringeren Kapazitätswert limitiert. Jedoch muss beachtet werden, dass dieser Zusammenhang nur für Kapazitäten in der SI-Einheit „Farad“ gilt und nicht für spezifische Kapazitäten, die sich auf ein Gramm des verwendeten Elektrodenmaterials beziehen. In der vorliegenden Arbeit werden die Kapazitätswerte ausschließlich in normierter Form, als spezifische Elektrodenkapazitäten angegeben. Unter der Annahme eines symmetrischen Aufbaus von zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren, ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$\frac{1}{C_{\text{Zelle}}} = \frac{1}{C_e^+} + \frac{1}{C_e^-} \quad (2.1)$$

Mit $C_e^+ = C_e^- = C_e$ ergibt sich:

$$\frac{1}{C_{Zelle}} = \frac{2}{C_e} \rightarrow C_e = 2 \cdot C_{Zelle} \quad (2.2)$$

Damit ergibt sich für die spezifische Elektrodenkapazität \tilde{C}_e und die spezifische Zellkapazität \tilde{C}_{Zelle} :

$$\tilde{C}_e = 4 \cdot \tilde{C}_{Zelle} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{C}_{Zelle} = \frac{1}{4} \cdot \tilde{C}_e \quad (2.3)$$

Durch die Gleichung (2.4) zur Beschreibung eines klassischen Plattenkondensators kann zudem die elektrolytische Doppelschichtkapazität C_{dl} beschrieben werden. Sie ist direkt proportional zu der Fläche A , die für die Elektrolytionen zugänglich ist und zu dem Produkt aus der elektrischen Feldkonstante ε_0 und der relativen Permittivität ε des Dielektrikums. In diesem Fall entspricht das Dielektrikum dem Elektrolyten. Eine indirekte Proportionalität besteht zu der Dicke d der elektrolytischen Doppelschicht (vgl. Kapitel 4.5.4), die dem Abstand zwischen dem Mittelpunkt des Ions und der Kohlenstoffoberfläche entspricht [59].

$$C_{dl} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \frac{A}{d} \quad (2.4)$$

Da sich die exakte Bestimmung der relativen Permittivität ε des Elektrolyten und der Doppelschichtdicke d im Allgemeinen als äußerst schwierig herausstellt, wird häufig auch der Zusammenhang für einen idealen Kondensator angewendet. Dabei gilt für die elektrische Kapazität C_{el} , mit dem Strom $I(t)$, der Zeit t und der Spannung $U(t)$:

$$C_{el} = \frac{I(t) \cdot dt}{dU(t)} \quad (2.5)$$

Für die Berechnung der spezifischen Elektrodenkapazität \tilde{C}_e in der vorliegenden Arbeit ergab sich somit folgender Zusammenhang:

$$\tilde{C}_e = \frac{2 \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta U_{Zelle} \cdot 0.85 \cdot m_e} \quad (2.6)$$

Dabei entspricht U_{Zelle} der Spannung für die gesamte Messzelle mit den zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren und der Faktor $0.85 \cdot m_e$ steht dafür, dass nur 85 % der Elektrode aus Aktivkohlenstoff bestand. Die restlichen 15 % setzten sich aus einem Leitfähigkeitsadditiv und einem chemischen Binder zusammen (vgl. Kapitel 4.4).

Für die Berechnung der Energie E eines Kondensators besteht folgender Zusammenhang:

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2 \quad (2.7)$$

Wodurch sich für die spezifische Energie eines Kondensators bzw. in der vorliegenden Arbeit für die spezifische Elektrodenenergie \tilde{E}_e , folgende Berechnungsgrundlage mit der Elektrodenkapazität \tilde{C}_e und der Elektrodenspannung U_e ($U_{Zelle} = U_e^+ + U_e^-$) ergibt:

$$\tilde{E}_e = \frac{1}{8} \cdot \tilde{C}_e \cdot U_{Zelle}^2 \quad (2.8)$$

Die Leistung entspricht der umgesetzten Energie pro Zeit, was für die spezifische Elektrodenleistung \tilde{P}_e bedeutet:

$$\tilde{P}_e = \frac{\tilde{E}_e}{\Delta t} \quad (2.9)$$

Die aufgeführten mathematischen Zusammenhänge bilden die vollständige Grundlage für die angegebenen Werte einer spezifischen Elektrodenkapazität, Elektrodenenergie oder Elektrodenleistung innerhalb der gesamten vorliegenden Arbeit.

2.3 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK

Im Folgenden wird ein Überblick über die Materialforschungsaktivitäten der letzten Jahre im Bereich der Aktivkohlenstoffe für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren gegeben. Außerdem wird ein Einblick in bereits kommerziell erhältliche Superkondensator-Bauteile gewährt und in ausgewählten Beispielen deren heutiger Einsatz beleuchtet. Dabei wird ausschließlich auf die Bauart des aktivkohlenstoffbasierten elektrochemischen Doppelschichtkondensators eingegangen. Allerdings wird die kurze Einführung in den Stand der Wissenschaft und Technik nicht dem Anspruch auf Vollständigkeit gerecht, da dies den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten würde.

STAND DER WISSENSCHAFT

Zahlreiche Arbeitsgruppen bemühen sich seit einigen Jahren, die Frage zu beantworten: Welche Materialeigenschaften des Aktivkohlenstoffes sind für die Anwendung im Superkondensator ideal? Die Veröffentlichungen gehen dabei meist auf die detaillierte Untersuchung des Adsorptionsprozesses der Elektrolytionen im hochporösen Kohlenstoffnetzwerk ein, da dieser Mechanismus für die Haupteigenschaft einer hohen spezifischen oder volumetrischen Kapazität ausschlaggebend ist. Dabei besteht die Möglichkeit, das Elektrodenmaterial mit seinen Porositätseigenschaften an den verwendeten Elektrolyt anzupassen oder in jüngster Vergangenheit werden auch immer mehr die Eigenschaften der Elektrolytsysteme untersucht, um diese an das verwendete Elektrodenmaterial anzupassen.

Als ältere Veröffentlichungen vor dem Jahr 2000 sind einige aus der Forschungsgruppe um *B. KASTENING* von der Universität Hamburg zu nennen, die sich bereits damals schon mit dem komplexen Zusammenspiel von Elektrolyt und Porenstruktur und vor allem auch mit den elektronischen Eigenschaften von Aktivkohlenstoff befasst haben [60 – 65]. Jedoch in jüngster Vergangenheit ermöglicht beispielsweise eine Chlorierung von Titancarbidern mit unterschiedlichen Herstellungsbedingungen die exakte Einstellung gewünschter Porengrößen im Ausgangsmaterial, wodurch heutzutage sehr gut die Wechselwirkungen zwischen Porengrößen und Ionengrößen des Elektrolyts erforscht werden können. Dieses Verfahren bildete auch die Grundlage für die im Jahr 2006 veröffentlichte Abhandlung von *CHMIOLA et al.* mit dem bereits sehr aussagekräftigen Titel „*Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer*“ [66]. Die Autoren postulieren eine um 100 % gesteigerte Kapazität durch die Anpassung der Porengröße im Kohlenstoff an den Durchmesser der Elektrolytionen. Allerdings wurden auch sehr hohe Kapazitäten erreicht, für Porengrößen, die eigentlich für die Ionen unzugänglich sind. Somit wird zudem die These aufgestellt, dass die Solvathülle der Ionen stark deformiert wird, wenn diese durch eine anliegende Spannungsquelle in die Poren gedrückt werden. Folglich sind Poren, die kleiner als der Durchmesser eines solvatisierten Ions sind, auch zugänglich für die Elektrolytionen und tragen zum Adsorptionsprozess und damit zur Kapazitätsgenerierung bei. Im gleichen Jahr veröffentlichten *RAYMUNDO-PIÑERO et al.* eine Abhandlung über die Wechselwirkungen der porösen Struktur in Aktivkohlenstoffen und deren

Kapazitätseigenschaften in verschiedenen Elektrolytsystemen [67]. Dazu wurden Aktivmaterialien durch eine chemische Aktivierung von Steinkohle mit Kaliumhydroxid hergestellt. Auch diese Autoren postulierten, dass in verschiedenen Elektrolyten eine angepasste Porengröße im Kohlenstoffmaterial zur Generierung hoher Kapazitätswerte sehr viel wichtiger ist, als eine überaus hohe Gesamtoberfläche der Porosität. Die Effektivität des Porenfüllmechanismus sei optimal, wenn der Porendurchmesser etwa 0.7 nm für wässrige bzw. 0.8 nm für organische Elektrolyte ist. Ebenfalls im Jahr 2006 veröffentlichte eine schweizer Forschungsgruppe um *M. HAHN* eine überaus interessante Abhandlung über Ioneninterkalationen in Aktivkohlenstoffen aus organischen Elektrolytlösungen [68]. Dabei wurde eine messbare Ausdehnung der Aktivkohlenstoffelektrode während den Lade- und Entladevorgängen mit einem organischen Elektrolyt registriert. Folglich wurde behauptet, dass die Möglichkeit einer Interkalation der Elektrolytionen zwischen die Fragmente der Graphen-Schichten besteht und dass die Erforschung dieses Prozesses fundamental sei für die weitere Entwicklung und Optimierung von *EDLCs*. *CHMIOLA et al.* führten dann ihre Aktivitäten aus dem Jahre 2006 fort, um auch im Jahr 2008 eine ausführliche Abhandlung über die Desolvatation der Ionen in Subnanometer-Poren zu veröffentlichen [69]. Dazu wurden erneut an dem organischen Elektrolyt Tetraethylammoniumtetrafluorborat in Acetonitril getrennte Untersuchungen der Anoden- und Kathodenprozesse für Aktivkohlenstoffe aus Titancarbid durchgeföhrt. Dabei besaß das Anion Tetrafluorborat eine konstante Doppelschichtkapazität an der positiven Elektrode für einen Porendurchmesser zwischen 0.8–1.1 nm, allerdings ergab sich für einen durchschnittlichen Durchmesser unter 0.8 nm ein steiler Anstieg der Doppelschichtkapazität. Dagegen für das Kation Tetraethylammonium ergab sich an der negativen Elektrode ein leichter Anstieg der Kapazität bei Reduzierung des Porendurchmessers von 1.1 nm auf 0.75 nm. Jedoch für noch kleinere Durchmesser verringerte sich die Kapazität wieder. Dieses Verhalten wurde der Anwesenheit von Flaschenhalsporen oder unzureichender elektrischer Leitfähigkeit zugeordnet. Aus diesen Ergebnissen formulierten die Autoren die These, dass das Maximum der Kapazität für jedes Ionen-Elektroden-System zu kleineren Porendurchmessern für das kleinere Ion des Elektrolytsystems hin verschoben ist. Eine Verkleinerung der Porengröße führt zu einer Verringerung des verfügbaren Volumens für die Doppelschichtkapazität und folglich müssen die Ionen zumindest teilweise ihre Solvathülle abgestreift haben, um in den Poren zu adsorbieren. Die Ergebnisse deuten auf einen Ladungsmechanismus hin, bei dem die partielle Entfernung der Solvathülle und die erhöhte Einengung der Ionen in den Poren zu einer erhöhten Doppelschichtkapazität führen. Im Jahr 2009 veröffentlichten *MYSYK et al.* ebenfalls eine Abhandlung über die Sättigung von subnanometer Poren in einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator [70]. Dabei kamen durch chemische Aktivierung mit Kaliumhydroxid hergestellte Aktivkohlenstoffe zum Einsatz, bei denen die Porengröße nicht exakt einstellbar ist, wie es bei den Aktivkohlenstoffen aus Titancarbid möglich ist. Beobachtet wurden hohe spezifische Kapazitäten bei einer sehr guten Übereinstimmung der Elektrolytionenengröße mit der Porengröße des Kohlenstoffmaterials. Ihre Ergebnisse bestärkten ebenfalls die These, dass die Elektrolytionen unsolvatisiert in die Nanoporen vordringen und dass die optimale Durchschnittsporengröße von der anliegenden Stromstärke abhängt. Aufgrund dessen verformen sich die Ionen und folglich ändern sich deren Dimensionen. Dies kann zu Limitierungen der Ladungsspeicherung führen, bevor das Maximum der Betriebs-

spannung erreicht ist. Im selben Jahr veröffentlichte der gleiche Autor *MYSYK* eine weitere Abhandlung über die Einengung der speziellen Tetraethylammonium-Kationen in nanoporösen Kohlenstoffelektroden [71]. Eine maximale Kapazität pro spezifischer Oberfläche wurde hier für eine durchschnittliche Porengröße von 0.7 nm für den Elektrolyt Tetraethylammonium-tetrafluorborat in Acetonitril (TEABF_4/AN) erreicht. Für Aktivkohlenstoffe mit einer kleineren durchschnittlichen Porengröße als 0.7 nm beobachteten sie eine Verringerung der Kapazität, aufgrund der schlechteren Zugänglichkeit der Porosität für die Ionen. Die Angleichung von Porengröße und Ionengröße kann zu einer Elektrodensättigung innerhalb des Spannungsfensters führen, was wiederum die Arbeitsspannung verringert und dadurch die lieferbare Energie und Leistung eines Superkondensators herabsetzt. *ANIA et al.* veröffentlichten im Jahr 2009 eine Abhandlung über die Verformung von Ionen in den Poren von Kohlenstoffelektroden für elektrochemische Kondensatoren [72]. Ihre Untersuchungen ergaben, dass die verformten Ionen in ihrem eingeeengten Zustand in den Poren, die Ausbildung einer Monoschicht ganz nah an den Porenwänden des Elektrodenmaterials bewirken und sich letztendlich gar keine Doppelschicht im ursprünglichen Sinn ohne Restriktionen ausbilden kann. Auch im Jahr 2012 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um *R. MYSYK* erneut eine Abhandlung über ein spezielles Oxidationsverfahren zur Herstellung von Aktivkohlenstoffen aus unporösen Kohlen für elektrochemische Kondensatoren [73]. Aber die Diskussion um das Zusammenspiel von Ionengröße und angepasster Porengröße ist aktuell noch nicht beendet, da sie in der Veröffentlichung von *SEGALINI et al.* [74] aktuell wieder aufgegriffen wird. Zahlreiche aktuelle Abhandlungen befassen sich auch mit neuartigen Kohlenstoffmaterialien für den Einsatz in Superkondensatoren, wie zwiebelartig aufgebauten Kohlenstoffstrukturen [75] oder Aktivmaterialien auf der Basis von Nano-Filzen aus Titancarbid [76].

Im Bereich der verschiedenen Elektrolytsysteme, die im *EDLC* zum Einsatz kommen, unterscheidet man zwischen den Arten des Lösungsmittels, das für die Dissoziation der Ladungsträgersubstanz in Anionen und Kationen notwendig ist. Beispielsweise kommt Wasser bei Schwefelsäure oder Kaliumhydroxid zum Einsatz und als organische Lösungsmittel werden Acetonitril oder Propylencarbonat für verschiedene Leitsalze verwendet. Im Jahr 2001 veröffentlichte eine Arbeitsgruppe um *F. BECK* eine ausführliche Charakterisierung von industriellen Rußen im wässrigen Elektrolyt der Schwefelsäure [77]. Experimentell konnten sie eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von der spezifischen *BET*-Oberfläche (vgl. Kapitel 4.3.2) zeigen. Den maximalen spezifischen Kapazitätswert von 250 F/g erreichte ein Kohlenstoff mit einer *BET*-Oberfläche von 1690 m²/g. Eine Untersuchung von chemisch mit Kaliumhydroxid aktivierter Steinkohle in den drei unterschiedlichen Elektrolyten von 6 mol/L KOH, 1 mol/L H₂SO₄ und 1 mol/L TEABF_4/AN stellten im Jahr 2006 *RAYMUNDO-PIÑERO et al.* [67] vor. Auch sie konnten für die Abhängigkeit der spezifischen Kapazität von der *BET*-Oberfläche für alle drei Elektrolyte eine Linearität feststellen, die für die wässrigen Systeme ab einer *BET*-Oberfläche von 2500 m²/g und für den organischen Elektrolyt bereits ab 2000 m²/g zu sättigen begann. Die mit KOH aktivierte Kohle erreichte zudem maximale *BET*-Oberflächen von über 3000 m²/g und die maximalen Kapazitäten lagen im basischen System bei 286 F/g, im sauren System bei über 300 F/g und im organischen System bei an die 180 F/g. Zudem wurde auch die Langzeitstabilität von Systemen in wässrigen Elektrolyten untersucht, wobei *RUIZ et al.* [78] herausgefunden haben, dass im sauren Elektrolyt 1 mol/L H₂SO₄ die Stabilität deutlich besser

ist als beim basischen Elektrolyt 6 mol/L KOH. Bei einer geringen Arbeitsspannung von 0.6 V lag der Kapazitätsverlust nach 7000 Zyklen in der Schwefelsäure nur bei 8 %, in der Kalilauge dagegen bei 72 %. Interessante Ergebnisse durch eine Modifizierung der Oberflächenfunktionalitäten erreichten *KHOMENKO et al.* [79] in dem basischen Elektrolyt 6 mol/L KOH und im sauren Elektrolyt 1 mol/L H₂SO₄. Durch zusätzlich auftretende reversible pseudo-*Faradaysche* Redox-Reaktionen zwischen Elektrodenkohlenstoff und Elektrolyt konnte die spezifische Kapazität in der Schwefelsäure um 95 % gesteigert werden. Für wässrige Elektrolyte existiert zusätzlich von den Autoren *FIC*, *LOTA* und *FRACKOWIAK* die Idee der Reduzierung der Oberflächenspannung des Elektrolyten durch die Zugabe von Tensiden [80, 81]. Sie haben beobachtet, dass die Kapazität meistens nicht proportional zur Oberfläche des verwendeten Aktivkohlenstoffes ist, so dass sich ein Teil der Oberfläche inert gegenüber der Ladungsspeicherung verhalten muss. Zur Verbesserung der Benetzbarkeit der Kohlenstoffoberfläche und der Elektrolytdiffusion in das poröse Netzwerk, kamen drei unterschiedliche Arten von Tensiden zum Einsatz. Dabei erzielte das unter dem Namen *Triton X-100* bekannte nicht-ionische Tensid signifikante Verbesserungen der Kapazitätswerte für ein alkalisches Medium.

Ein weiteres Elektrolytsystem sind die sogenannten ionischen Flüssigkeiten, wobei es sich um organische Salze handelt, die bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand vorliegen und somit ohne ein Lösungsmittel mobile Ionen beinhalten. Von ihnen existieren mehr als zweihundert verschiedene Arten und ihre Eigenschaften unterscheiden sich deutlich von denen der herkömmlichen Elektrolyte. Sie besitzen eine sehr hohe elektrolytische Leitfähigkeit, ein breites Spannungsfenster und einen breiten stabilen Arbeitstemperaturbereich von -25 – 70°C [82, 83]. Im Bereich der ionischen Flüssigkeiten für Superkondensatoren werden insbesondere der Temperaturbereich über 60°C [84, 85], die pseudo-kapazitiven Beiträge [86] und auch neuartige bzw. funktionalisierte ionische Flüssigkeiten [87, 88] erforscht.

Bei den vorgestellten Veröffentlichungen handelt es sich nur um einen kleinen Einblick in die aktuellen Forschungsaktivitäten, denn auf dem Gebiet der Superkondensatoren gibt es jährlich eine Vielzahl an neuen Bemühungen in alle Richtungen, zur Optimierung der eingesetzten Aktivkohlenstoffe und des fertigen Bauteils. Sei es der Einsatz neuartiger Kohlenstoffmaterialien, die Anpassung des Materials an verschiedene Elektrolytsysteme oder gar ganz neuartig entwickelte Elektrolyte. Alle Anstrengungen sind dabei auf das Ziel ausgerichtet, den elektrochemischen Doppelschichtkondensator noch leistungsfähiger zu machen.

STAND DER TECHNIK

Damit der elektrochemische Doppelschichtkondensator ein wettbewerbsfähiges Produkt für den Batteriemarkt ist, werden heutzutage folgende Anforderungen gestellt: hohe Kapazität, lange Lebensdauer, geringer Widerstand und Betriebsstabilität im Tieftemperaturbereich. Die wichtigsten Einflussfaktoren auf diese Eigenschaften sind dabei die Porenradienverteilungen, die Kohlenstoffstruktur, Oberflächenfunktionalitäten, Kohlenstoffdichte, Partikelgrößenverteilung und enthaltene Verunreinigungen. Diese Materialanforderungen zeigen deutlich die Schwierigkeit den „einen“ Aktivkohlenstoff zu entwickeln, der allen Anforderungen gerecht wird.

Einer der weltweit größten Anbieter von Aktivkohlenstoff für *EDLC*-Elektroden ist die Firma *Kuraray Chemical Co., Ltd.* in Japan [89]. Ihr Herstellungsprozess basiert auf vier Säulen: den Rohstoffen, der Vorbehandlung, der Aktivierung und der Nachbehandlung. Als Aktivierungsprozesse kommen die Dampf- und chemische Alkali-Aktivierung zum Einsatz. Während der Vorbehandlung bzw. der Mahlung des Rohstoffes und der Mischung mit dem alkalischen Metallhydroxid sind die Homogenität, die Kohlenstoffstruktur und die Verunreinigungen die wichtigsten Einflussfaktoren auf den späteren Aktivkohlenstoff. Während des Aktivierungsprozesses sind es die sich einstellenden Porenradienverteilungen (Porengröße und Porenvolumen), die Oberfläche, die Oberflächenfunktionalitäten und die Kohlenstoffdichte. Während der Nachbehandlung nehmen ebenfalls Verunreinigungen, Oberflächenfunktionalitäten und Partikelgrößenverteilung Einfluss auf die End Eigenschaften des Aktivkohlenstoffpulvers. Als Rohstoffe verwendet die Firma hauptsächlich Kokosnussschalen, Phenolharze und Pechkoks. Bei der Vorbehandlung werden die Rohstoffe karbonisiert, chemisch behandelt und von Verunreinigungen befreit, im Anschluss daran folgt die Aktivierung und bei der Nachbehandlung wird das Produkt erneut gereinigt und pulverisiert [90]. Für die Einordnung der Materialeigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Aktivkohlenstoffe wurde eine Kohlenstoffprobe dieser Firma, basierend auf dem Rohstoff der Kokosnussschale, mit Hilfe der gleichen analytischen Methoden untersucht. Dies ergab *BET*-Oberflächenwerte im Bereich von 1500 – 1800 m²/g und eine spezifische Elektrodenkapazität im organischen Elektrolyt 1 mol/L TEABF₄/AN von 100 – 110 F/g, bei einer Pelletdichte von 0.6 – 0.7 g/cm³. Allerdings hat eine Herstellerfirma für Aktivkohlenstoff, wie *Kuraray Chemical Co., Ltd.* letztendlich noch nichts mit der Fertigung eines Superkondensator-Bauteils zu tun, denn dafür existieren eigene Produktionsfirmen, die nicht das Know-How der Aktivkohlenstoffherstellung, aber dafür das entsprechende Wissen in der komplexen Verarbeitung des feinen Pulvers zu einem Superkondensator haben. Der weltweit führende Anbieter von Superkondensatoren ist die amerikanische Firma *Maxwell Technologies* [53], deren Hauptsitz sich in San Diego befindet und die unter anderem in Deutschland, der Schweiz und in China vertreten ist. Im März 2012 veröffentlichte die Firma eine Pressemitteilung, die mit Zahlen und Fakten gespickt war und deutlich macht, warum *Maxwell Technologies* der Weltmarktführer für Ultracaps ist. Bis zu diesem Zeitpunkt sind bereits über 20 Millionen Superkondensatoren produziert worden und seit dem Jahr 2007 hat sich das Verkaufsvolumen von Superkondensatoren mehr als verfünffacht [91, 92]. *Maxwell*-Superkondensatoren sind für eine Vielzahl unterschiedlichster Anwendungen abgestimmt, wie unter anderem für den Bereich der Windenergie, des Automobil-

sektors, sowie Transport- und Hebesysteme (Gabelstapler, Kräne) und das Stromnetz. Dabei decken die entsprechenden Superkondensatoren oder Modulbauteile einen Kapazitätsbereich von 1 – 3000 F ab, bei einer maximal möglichen Energiedichte von 0.7 – 5.96 Wh/kg und einer maximal möglichen Leistungsdichte von 1700 – 14.500 W/kg [93]. Zusätzlich errichtete die Firma im Jahr 2012 einen weiteren Produktionsstandort in *Peoria, Arizona* mit der Größe von mehr als einem Hektar, der bis Ende dieses Jahres die Produktionskapazität für Superkondensator-Elektroden verdoppeln soll [94]. Dadurch wird die Zunahme der stetig ansteigenden Nachfrage nach den Hochleistungskondensatoren deutlich.

Neben dem Weltmarktführer *Maxwell Technologies* gibt es zahlreiche andere Superkondensator-Hersteller besonders im asiatischen Raum. Firmen wie *VINATech*, *Nippon Chemi-Con*, *NEC*, *Panasonic*, *Hitachi*, *NessCap* oder *LS-Cable* sind hier als Beispiele zu nennen [50]. Der einzige deutsche Vertreter auf dem Markt der Superkondensator-Hersteller ist die Firma *WIMA* mit Sitz in Mannheim [52]. Neben einzelnen Superkondensatorzellen in rechteckigen und zylindrischen Gehäusen bieten sie auch Modulbauteile mit in Reihe geschalteten Superkondensatoren an. Der Kapazitätsbereich reicht dabei von 12 – 6500 F, bei maximalen Energien von 0.1 Wh – 92 Wh. Detaillierte Informationen für jede einzelne Bauart sind dabei auf der Internetpräsenz des Unternehmens zu finden [95]. Im Jahr 2008 gab der Batterieindustrie-Analyst *M. WEIGHALL* in der Fachzeitschrift „*Batteries + Energy – Storage Technology*“ [96] den Gesamtumsatz für Superkondensatoren im Jahr 2012 mit knapp US \$ 260 Millionen an, was einem Wachstum von 126 % entspricht im Vergleich zum Veröffentlichungsjahr.

Aktuelle Beispiele für den Einsatz von Superkondensatoren sind im Automobil- oder Transportsektor zu finden. Der französische Hersteller *Citroën* bietet im Modell *C4* vom Mai 2012 eine Hybridtechnologie an, die aus der Kombination eines Dieselmotors und eines Start-Stop-Systems besteht. Dieses Start-Stop-System ermöglicht die Bremsenergieerückgewinnung durch Hochleistungskondensatoren und dieses Personenkraftfahrzeug ist im Handel für ungefähr € 22.000.- erhältlich [97]. Auch beim Rennsportgroßereignis des 24h-Rennens von *Le Mans* im Jahr 2012 lautete die Schlagzeile „*Audi vs. Toyota: Welches Hybridsystem ist besser?*“. Dabei wurde das Konzept des Rennwagens von Audi in der Hybridabteilung des Formel 1-Rennstalls *Williams* entwickelt, was auf einer Schwungradlösung basiert. Das Konzept des *Toyota*-Rennstalls dagegen basierte auf einem System mit Superkondensatoren [98]. Sieger des Rennens war ein Motorsportteam von *Audi*, allerdings nicht aufgrund eines Versagens des Hybridantriebs von *Toyota*.

Für den Personentransport im Nahverkehr sind Superkondensatoren bereits ebenfalls erfolgreich im Einsatz, zum Beispiel seit Mai 2010 in München durch den *MAN Lion's City Hybrid-Bus* [99]. Dabei besteht der Hybridantrieb aus einem herkömmlichen 6-Zylinder-Dieselmotor und einem Ultracap Speichersystem, der schematisch in der *Abbildung 2.6* gezeigt ist [100]. Diese innovative Technologie von *MAN* leistet somit einen wichtigen Beitrag zum Umweltschutz im Stadtbereich bei gleichzeitiger Effizienzsteigerung, ganz nach deren Motto: „*Die Zukunft fährt grün*“. Den ständigen stop-and-go Rhythmus eines Busses im Stadtverkehr, der Zeit und Energie kostet, macht der *MAN Lion's City Hybrid-Bus* zu einer Tugend. Das Stichwort heißt Bremsenergieerückgewinnung, bzw. Rekuperation. Bei jedem Bremsvorgang wird Energie frei, die nun durch die Technologie der Hochleistungskondensatoren gespeichert

wird und wieder abrufbar ist. Somit kann die beim Bremsen gewonnene Energie zum elektrischen, also emissionsfreien und geräuscharmen Anfahren an Haltestellen verwendet werden. Dabei können bis zu 30 % Kraftstoffersparnis erreicht bzw. jährlich bis zu 10.000 Liter Diesel eingespart werden. Auch der CO₂-Ausstoß ist bis zu 30 % geringer, was jährlich bis zu 26.000 Tonnen ausmacht. Zudem sind die Ultracaps überaus wartungsarm und auf die Fahrzeuglebensdauer ausgelegt [101].

Dank des enormen Aufschwungs der *EDLCs* in den vergangenen fünf bis zehn Jahren ist die Anwendungspalette bis zum heutigen Tag immer facettenreicher geworden. Neben den Herstellern für Aktivkohlenstoffe hat sich auch die Fertigungsindustrie für Superkondensatoren rasant entwickelt, so dass von zahlreichen Anbietern verschiedenste Bauteile je nach Anwendung kommerziell verfügbar sind. Nicht nur in der Hybridtechnologie der Automobil-Anwendungen, sondern auch im Bereich der Windkraftanlagen, elektrischer Kleingeräte und des Energieversorgungsnetzes sind die elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren als innovative Technologie des 21. Jahrhunderts nicht mehr wegzudenken.

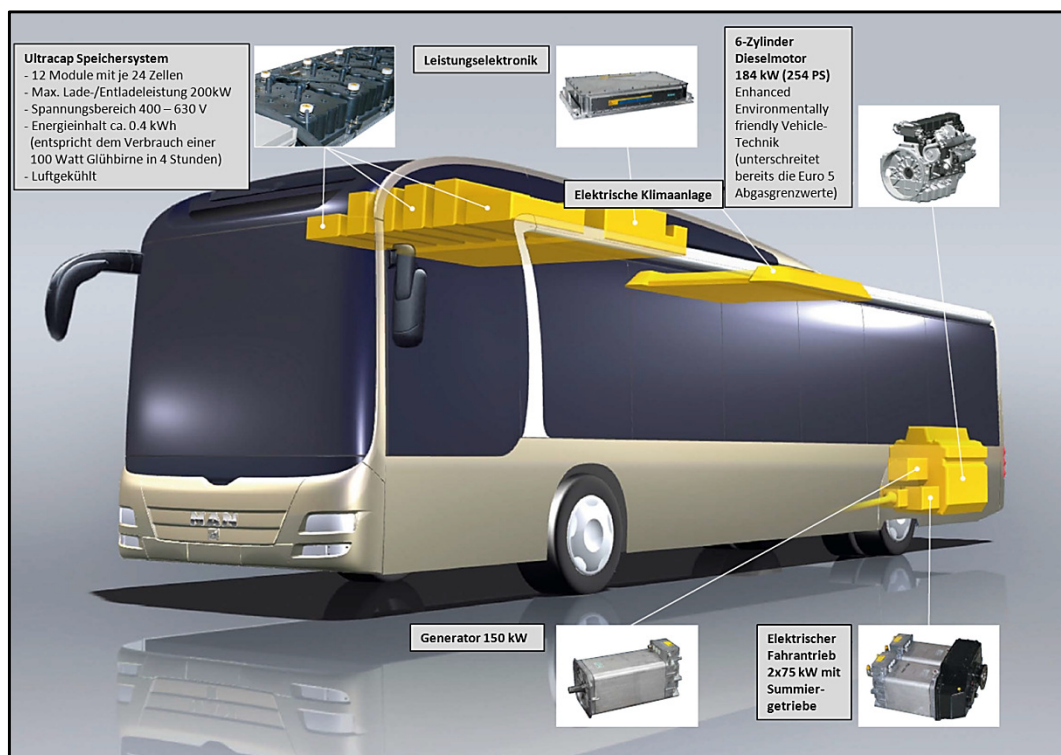


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Komponenten des Hybridantriebs im MAN Lion's City Hybrid-Bus [100]

3. ROHSTOFFSPEZIFIKATION

In der vorliegenden Arbeit galt eine Intention der Auswahl geeigneter Rohstoffe, für die effiziente Herstellung von nanoporösen Kohlenstoffpulvern. Aufgrund von Erkenntnissen aus Publikationen über den Einsatz von Aktivkohlenstoffen aus der Braunalgenart *Lessonia nigrescens* für Superkondensatoren (vgl. Kapitel 5.1.1) und eigenen Erfahrungen bezüglich dieses Rohstoffes aus der Erarbeitung meiner Masterarbeit mit dem Titel „*Entwicklung von biobasierenden Aktivmaterialien für EDLCs/Supercaps*“ wurden erneut die Eigenschaften dieses Rohstoffes sehr ausführlich untersucht. Diese Alge bietet in Folge ihrer biologischen Zusammensetzung einzigartige Eigenschaften, worauf im nachstehenden Kapitel 3.1 näher darauf eingegangen wird. Nach genauerer Charakterisierung der Braunalge wurden auch Erdölkokse aus verschiedenen Verkokungsprozessen als Rohstoffe für den Vergleich der Kohlenstoffeigenschaften herangezogen. Bei diesen Koksen handelt es sich um Neben- bzw. Abfallprodukte der Erdölindustrie. Des Weiteren wurde Acetylenkoks verwendet, bei dem es sich um einen hochreinen Kohlenstoff handelt, der bei der Acetylenherstellung aus Kohlenwasserstoffen gewonnen wird. Ein ebenfalls hoch interessanter Kohlenstoff, in Form von Anthrazit, kam als Ausgangsrohstoff zum Einsatz. Die Braunalge, die unterschiedlichen Koksarten und der Anthrazit wurden im klassischen Sinne der Aktivkohlenherstellung durch Pyrolyse und anschließender Aktivierung auf physikalische oder chemische Weise weiterverarbeitet. Ergänzend wird in diesem Kapitel auf die grundlegenden Eigenschaften des Elements Kohlenstoff und seiner besonderen Form des Aktivkohlenstoffes eingegangen, um letztendlich den anwendungsspezifischen Einsatz der hochnanoporösen Kohlenstoffpulver im *EDLC* zu verstehen. Im Folgenden werden oben genannte Rohstoffe im Detail genauer betrachtet und charakteristische Eigenschaften beleuchtet.

3.1 BRAUNALGE *LESSONIA NIGRESCENS*

3.1.1 VORKOMMEN

Die Gattung *Lessonia nigrescens** kommt weltweit vorwiegend nur im nördlichen Teil der chilenischen Kontinentalküste vor und gehört zu der Obergruppe der Braunalgen (*Phaeophyta*) und dabei zur Ordnung der *Laminariales*. Das Land Chile ist weltweit einer der wichtigsten Produzenten von Braunalgen. Zwischen den Jahren 1983 und 1993 hat sich die Ernte von Braunalgen in Chile verdoppelt und damit stiegen auch die Exporte um 300 %. Der Export von Braunalgen-Produkten stieg von US \$ 18 Millionen im Jahr 1980 auf US \$ 52 Millionen im Jahr 1991 an. Absätze von chilenischen Braunalgen stiegen von 74.500 Tonnen im Jahr 1980 über 160.600 Tonnen im Jahr 1991 auf 280.000 Tonnen im Jahr 2008. Ebenfalls stieg der Durchschnittspreis für Braunalgen von US \$ 160 pro Tonne im Jahr 1980 über US \$ 226 pro Tonne im Jahr 1991 auf an die US \$ 500 pro Tonne im Jahr 2008 [102].

Diese kommerzialisierten Algen stammen aus natürlichen Beständen und werden nicht in aufgebauten Massenkulturen gezüchtet. Besonders vier verschiedene Arten werden in Chile kommerziell vermarktet: *Lessonia trabeculata*, *Lessonia nigrescens*, *Macrocystis pyrifera* und *Macrocystis integrifolia*. Seit dem Jahr 2000 steigt die Nachfrage und damit folglich auch die Ernte von Alginatrohstoffen, die in den Algen enthalten sind, sehr stark an. Der Bestand der *Lessonia* Gattung wird auf über 900.000 Tonnen eingeschätzt und der *Macrocystis* Bestand liegt unter 300 Tonnen [103]. Die beiden *Lessonia* Arten machen in Chile mehr als 90 % der gesamten Produktion von Braunalgen aus, was jährlich Einnahmen im dreistelligen Millionenbereich für das Land generiert. Der enorme Anstieg seit den letzten zwanzig Jahren im Abbau der Algenbestände ist auf die höhere Nachfrage für die Extraktion des Inhaltsstoffes Alginsäure und die damit verbundene Herstellung von hochqualitativem Alginat zurück zu führen. Bereits seit den 1960er Jahren wird in Chile die Alginsäure-Extraktion betrieben, welche auch heute noch einen wachsenden Markt in Chile darstellt [103].

Das Abfischen bzw. die Ernte der Braunalge *Lessonia nigrescens* konzentriert sich zwischen dem 20° und 32°S Breitengrad (*Abbildung 3.1 a*) [102], da hier durch das trockene Klima der *Atacama*-Wüste eine schnelle Trocknung der Algen am Strand und somit geringere Produktionskosten gewährleistet sind. *Lessonia nigrescens* wird geerntet, indem man die ganze Pflanze entfernt oder die Stängel mit den langen Wedeln oberhalb des Haftorgans abschneidet. Sie kann bis zu vier Meter lang werden und das Haftorgan kann einen Durchmesser von bis zu fünfzig Zentimeter erreichen. Diese Algengattung der *Lessonia* erhöht auch die ökologische Verschiedenartigkeit in den Meeresgewässern vor der chilenischen Küste, da die Wasserbewegungen durch ihren langen Wuchs abgewandelt werden und sie entscheidend die Lichtverhältnisse im Unterwuchs mit bestimmt. Zudem dienen die Algen als Lebensraum für eine große Anzahl an wirbellosen Lebewesen [104].

*Die Bezugsquelle des Rohstoffes unterliegt der Geheimhaltungspflicht.

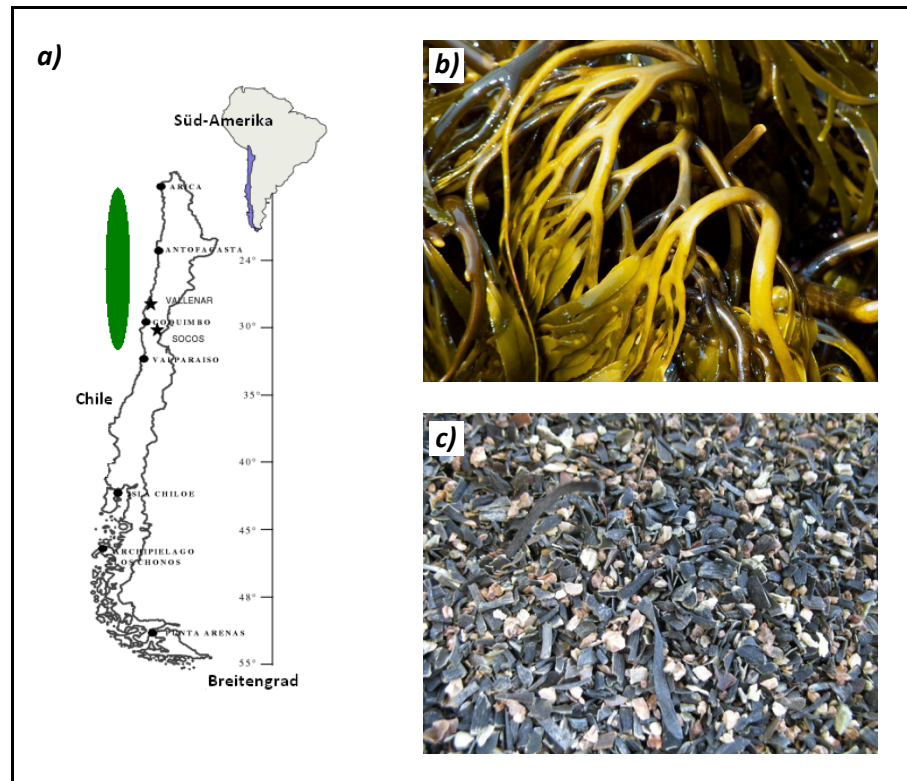


Abbildung 3.1: a) Vorkommen der Braunalge *Lessonia nigrescens* vor der nördlichen Küste Chiles (grüne Markierung) [103], b) *Lessonia nigrescens* direkt nach der Ernte [105] und c) getrocknete und geschnittene *Lessonia nigrescens*

3.1.2 AUFBAU UND STRUKTUR

Die Alge *Lessonia nigrescens* besteht zu 90 % ihres Gewichts aus Wasser [106] und besitzt als Strukturpolysaccharid das sogenannte Alginat. Die Zellwände bestehen somit aus zwei Hauptkomponenten, der Zellulose und dem Alginat. Zellulose ist dabei die stabilitätsgebende Komponente, während Alginat in Wasser gelöst oder als gelartige Substanz vorliegt, was den Algen ihre Flexibilität in starken Meeresströmungen und Wellenbewegungen verleiht. Somit werden die Alginatate oft auch als Algenpolysaccharide bezeichnet. Bei Alginaten handelt es sich um Salze der Polyuronsäure und als Gegenionen finden sich in Braunalgen meist Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen, wie z.B. Natrium Na^+ , Kalium K^+ , Magnesium Mg^{2+} , Kalzium Ca^{2+} , Strontium Sr^{2+} oder Barium Ba^{2+} . Neben mineralischer Asche stellt Alginat mit einem Anteil von 15 – 40 % der Trockenmasse einen Hauptbestandteil der *Phaeophyta* dar [107]. Ist die Polyuronsäure kettenförmig β -1.4-glycosidisch aus D-Mannuronsäure und L-Guluronsäure aufgebaut, so spricht man von der Alginsäure (siehe *Abbildung 3.2*). Die erstmalige Gewinnung von Rohalginsäure gelang dem britischen Chemiker und Pharmazeuten STANFORD im Jahre 1883 und Alginsäure besitzt die besondere Eigenschaft, dass sie die 300-fache Menge ihres Eigengewichts an Wasser aufnehmen kann [108].

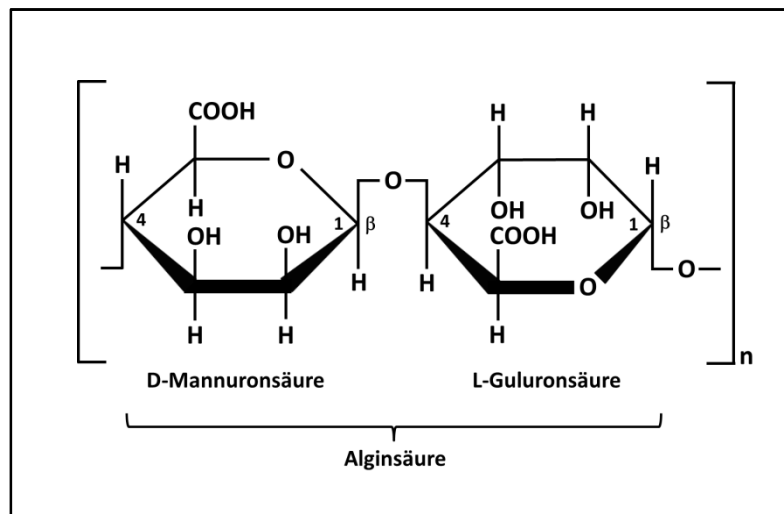


Abbildung 3.2: Die einzelnen Monomere D-Mannuronsäure und L-Guluronsäure der Polyuronsäure, die β -1,4-glycosidisch verkettet die Alginsäure bilden [108]

Die einzelnen Monomere der Alginsäure sind somit β -D-Mannuronat und α -L-Guluronat. Die Alginsäure bildet mit einwertigen Kationen wasserlösliche Salze und mit zweiwertigen Kationen wasserunlösliche Alginat. Die thermogravimetrische Untersuchung von Alginsäure und Natriumalginat unter Stickstoffatmosphäre zeigt, dass sich die Säure nach einer anfänglichen Dehydrierung vollständig zersetzt, während das Natriumalginat nach der Dehydrierung und teilweisen Zersetzung ab einer Temperatur um 400°C das Natriumcarbonat Na_2CO_3 bildet und ein karbonisierter Materialrest übrig bleibt [109]. Zusätzlich besitzt die Braunalge die Eigenschaft, mehrwertige Kationen, darunter auch sehr giftige Schwermetalle, anzureichern. Eine tabellarische Übersicht zu den enthaltenen Metallionen im Alginat der Braunalge *Lessonia nigrescens*, ist bei STORZ *et al.* [110] gezeigt. Zudem wurde untersucht, dass das Alginat aus der Braunalge einen sehr hohen Gehalt an Mannuronat aufweist und dass sehr hohe Werte der intrinsischen Viskosität ein Indiz für die große molare Masse der Alginat aus *Lessonia nigrescens* sind. Alginat mit annähernd gleichbleibender Zusammensetzung, Polymerstruktur und extrem hoher Molekularmasse wurden dabei vor allem aus den Stängeln der Braunalge gewonnen. Die Palette der Anwendungsmöglichkeiten von Alginsäure und ihren Salzen, aufgrund der „Gel-bildenden“ Eigenschaften, reicht von der Lebensmittelindustrie, der pharmazeutischen Industrie über die kosmetische Industrie bis hin zu einer Vielzahl anderer Anwendungsbereiche.

3.2 KOKS UND KOHLE

Der Begriff „Koks“ ist ein Überbegriff für zahlreiche verschiedene Koksarten. Aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheidet man zum Beispiel zwischen Steinkohlenkoks, Gaskohlenkoks, Pechkoks, Petrolkoks, Schwelkoks, Hochtemperaturkoks, Hochofenkoks, kalzinierter Petrol- oder Pechkoks und Nadelkoks. Zu den chemischen Eigenschaften beim Koks zählen besonders der Wasser-, Asche-, Schwefel-, Phosphor-, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoffgehalt und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Physikalische Eigenschaften, wie Festigkeit, Stabilisierungsgrad und Reaktivität des Kokes sind ebenfalls kennzeichnend für die jeweilige Art [111, 112]. An diesem Punkt wird deutlich darauf hingewiesen, dass aufgrund der stark schwankenden Ausgangseigenschaften des Kokes einer Raffinerie, immer die Probenmengen für eine Versuchsreihe aus einer Lieferungscharge entnommen wurden. So war davon auszugehen, dass zumindest der Ausgangszustand für diese Versuche identisch war. Des Weiteren werden in diesem Kapitel der Koks aus der Acetylenherstellung, sowie der Anthrazit näher vorgestellt, die ebenfalls beide als Ausgangsrohstoff zum Einsatz kamen.

3.2.1 PETROLKOKS

Der verwendete Petrolkoks* stammte aus einer Raffinerie, die auf die Produktion von hochqualitativem Koks spezialisiert ist. Petrolkokse, wie der in der vorliegenden Arbeit verwendete „grüne“ (im Roh-Zustand, unbehandelte) Petrolkoks, werden oftmals durch die Technologie der verzögerten Verkokung hergestellt. Dieser Prozess bietet sehr hohe wirtschaftliche Vorteile, in Bezug auf die Qualität und Ausbeute. Als schematisches Flussdiagramm ist dieser sogenannte „Delayed Coking“ Prozess in der *Abbildung 3.3* dargestellt.

Dieses Verfahren ist heutzutage die effektivste Methode der Verkokung, die großtechnisch verfügbar ist und insbesondere auch für den Aufbau neuer und die Umrüstung bestehender Anlagen geeignet ist. Entscheidend für die Qualität des produzierten Kokes ist die Mischung der Ausgangsmaterialien. Verwendet werden die unterschiedlichsten Rückstände aus der Erdölraffination, Schweröle, Pech und Teer, wodurch allerdings auch hauptsächlich Schwermetalle als Verunreinigungen in den Koks gelangen können. Auch können eine Vielzahl an Schwefel- und Stickstoffverbindungen im gesamten Koks vorhanden sein. Aufgrund dieser zahlreichen Möglichkeiten der Zusammensetzung, wird die Qualität des Petrolkokes in drei Kategorien klassifiziert: Feuerungsmaterial, Anodenmaterial oder Premiumkoks. Für die Anwendung des Premiumkokes, wird dieser dem zusätzlichen Prozess einer Kalzinierung unterzogen, wobei bei Temperaturen um 1600 K unter reduzierender Atmosphäre vor allem

*Die Bezugsquelle des Rohstoffes unterliegt der Geheimhaltungspflicht.

Methylgruppen und Wasserstoff freigesetzt werden, die sich an den aromatischen Kohlenstoffringen befinden. Kalzinierter Koks ist ein sehr dichtes, nahezu reines Kohlenstoffprodukt mit geringem Wasserstoffanteil und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit.

Typischerweise besteht das Ausgangsmaterial für einen verzögerten Verkokungsprozess aus vielen verschiedenen Inhaltsstoffen und der schwerste und am schwierigsten herzustellende Rohstoff für eine Verkokung sind die sogenannten „Asphaltstoffe“. Dabei handelt es sich um einen Stoff mit hohem Molekulargewicht, einem hohen Aromatenanteil und einem hohen Metallgehalt. Andere wichtige Bestandteile des Rohstoffgemisches sind Harze und schwere langkettige Kohlenwasserstoffe für den Aufschluss dieser Asphaltstoffe. Bei den Harzen handelt es sich um schwere Gasöle, die oberhalb einer Temperatur von 700 K sieden und Schwefel-, Stickstoff- und Schwermetallverbindungen enthalten. Diese Verbindungen werden bei der verzögerten Verkokung thermisch in leichtere, hochwertigere Flüssigkeiten oder Gase aufgespalten, während die schwersten Anteile der Ausgangsstoffe als Feststoff in Form von Koks zurückbleiben. Die Bewältigung des „Crackens“ der chemischen Verbindungen erfordert eine hohe Wärmezufuhr, da der gesamte Prozess stark endotherm ist.

Der Verkokungsprozess an sich besteht aus thermischem Cracken, Kondensations- und Polymerisationsreaktionen, die nacheinander oder gleichzeitig ablaufen. Der Verkokungs-ofen ermöglicht die nötige Temperaturzufuhr, um die Verdampfung und das chemische Aufspalten hervorzurufen. Während das eigentliche Cracken und die Polymerisationsreaktionen nicht im Ofen, sondern in speziell hochtemperierten Koksbehältern ablaufen, spricht man aufgrund dessen von einer „verzögerten Verkokung“ (*engl. delayed coking*). Wie aus der Beschreibung ersichtlich, ist die Qualität und Endstruktur des „Grünkokes“ stark von den gewählten Ausgangsstoffen abhängig, die aus Rückständen der Erdölraffination bestehen und für die Beschickung des Verkokungs-ofens verwendet werden [113].

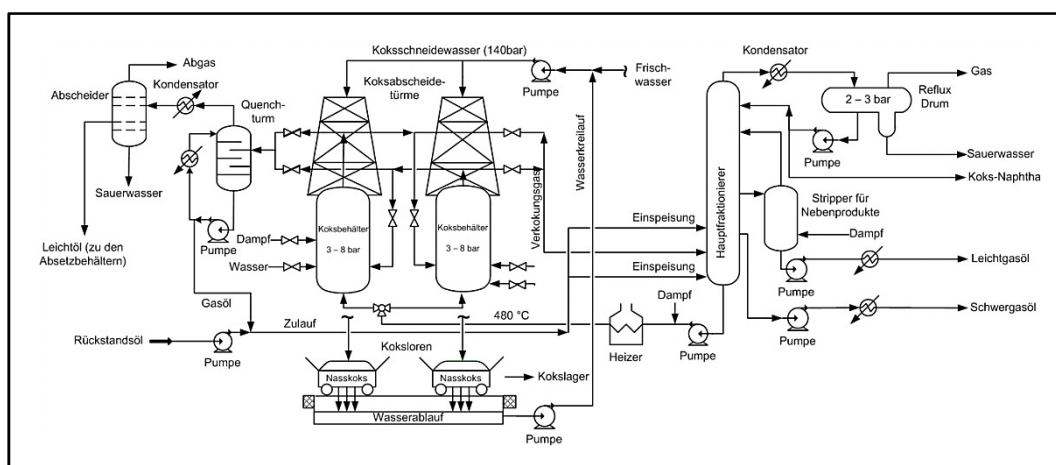


Abbildung 3.3: Ein schematisches Flussdiagramm für den „Delayed Coking“ Prozess [114]

PROZESSBESCHREIBUNG

Der gesamte Verkokungsprozess wird typischerweise in drei allgemeine Bereiche unterteilt: die Ofenanlage und Fraktionierung, die Koksbehälter und Koksabfertigung und die geschlossene Abkühlungsanlage. Wie bereits oben ausführlich beschrieben, handelt es sich bei der Beschickung des Verkokungsofens um ein Gemisch aus zahlreichen unterschiedlichen Ausgangsmaterialien, die entweder direkt aus anderen Prozesseinheiten oder aus einem Zwischenlager zugeführt werden. Auch wird oft den eigentlichen Ausgangsmaterialien noch ein Anteil von 15 – 20 vol.% an Destillatrückstandsmaterialien beigemischt, wodurch die Raffination an saisonale Marktschwankungen angepasst werden kann. Dieses Materialgemisch wird dann in einer Beförderungseinheit zur Ofenanlage auf Temperaturen zwischen 550 – 600 K vorgeheizt und dieses heiße Material kommt auch in die Fraktionierungsanlage als Bodensatz.

Der aktuelle Stand der Technik für Verkokungsöfen ist ein doppelt-gefeuerter, horizontaler Drehrohrofen. Ein Kontrollmechanismus für die Feuerung garantiert Temperaturen von 765 – 780 K. Zusätzlich wird entweder Dampf mit hohem Druck oder Wasser aus einem Dampfkessel in jeden Ofen eingeleitet, um die optimale Förderungsgeschwindigkeit und Aufenthaltszeit in den Ofenrohren zu erreichen. Denn eine zu hohe Geschwindigkeit und zu geringe Aufenthaltszeiten würde die Koksbildung unterbinden. Die Raffinerien besitzen für die Modellierung der Prozessbedingungen oftmals ein technisch ausgereiftes Computerprogramm, das exakt die Einflüsse der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und die veränderten Prozessbedingungen abschätzen kann. Aus dem Drehrohrofen wird dann das Material zu den Koksbehältern befördert, in denen die Zeit, Temperatur und Druckverhältnisse maßgeblich die Bildung von Koks und Kohlenwasserstoffdämpfe beeinflussen. Der Druck liegt zwischen 100 – 170 kPa und die Temperatur bei 710 – 725 K. Ein geringerer Druck oder eine höhere Temperatur würden die Koksausbeute erheblich verringern. Die Kohlenwasserstoffdämpfe werden aus den Koksbehältern über eine Gasleitung abtransportiert, in der sie abgekühlt werden, um die Reaktion der Koksbildung in der Gasleitung zu unterbinden. Der abgekühlte Dampf wird anschließend in den Fraktionierungsbehälter eingeleitet. In dieser Einheit werden die schweren Kohlenwasserstoffe extrahiert und kondensiert und mitgenommene Koksfeinanteile werden ebenfalls abgeschieden. Ein Teil der entstehenden Kohlenwasserstoffdämpfe wird nicht in den Fraktionierer, sondern direkt in das geschlossene Abkühlungssystem geleitet. Diese Einheit hat primär die Funktionen, die Ausbeute der Kohlenwasserstoffe und des Wassers zu maximieren, sowie eine Abkühlung vor der Beschickung der Koksbehälter zu gewährleisten und gegebenenfalls die Luftverunreinigungen zu minimieren. In dem Kühlturm werden heiße Kohlenwasserstoffdämpfe mit recyceltem Altöl besprüht, um die Schweranteile zu kondensieren. Übrigbleibende Anteile werden in die Fraktioniereinheit weitergeleitet.

Die heutzutage verwendeten Koksbehälter haben meistens einen Durchmesser von 9 m und eine Höhe von 25 – 30 m und damit ein Füllvolumen von ungefähr $1.5 \cdot 10^6$ Liter. Den Koksbehältern werden zwei essentielle Hauptaufgaben zugeschrieben, zum einen dienen sie einer gewissen Verweilzeit, dass die Verkokungsreaktion vollständig ablaufen kann und zum anderen dienen sie als Sammelbehälter des sich bildenden Koks. Der Koks sammelt sich nach Ablauf der Reaktion in den Behältern an und bildet ein dichtgepacktes Koksbed. Bei einem

bestimmten Füllstand wird der Transport des Materials aus dem Verkokungssofen in einen weiteren vorgeheizten Koksbehälter umgeleitet. Während sich dieser zweite Behälter mit Koks füllt, wird der volle Behälter abgekühlt und das Koksbedt herausgelöst. Das Herauslösen wird mit einem Bohrer und einer hydraulischen Wasserstrahlpumpe mit Drücken von 17 – 30 MPa und Flussströmen von 3500 – 5000 L/min bewerkstelligt. Anschließend fließt das Wasser und der Koks durch einen Fallschacht im Boden des Koksbehälters ab. Das Abwasser wird in ein Klärbecken geleitet und nach der Aufreinigung wird es erneut für den Ausbohrprozess in den Koksbehältern verwendet. Der Koks wird mit Hilfe von Kränen aus dem Fallschacht in einen Entwässerungsbehälter gehoben, in dem er ausreichend entwässert wird. Danach wird der Koks ebenfalls mit den Kränen in eine Zerkleinerungsmaschine gegeben, um den Koks auf die geforderte Maximalgröße herunterzubrechen. Anschließend wird der Koks in einer Lagerstätte aufbewahrt und von dort kann er weiter mit dem Schiff, LKW oder Zug abtransportiert werden. Aufgrund der stark schwankenden Zusammensetzung des Ausgangsstoffgemisches für den Petrolkoks, wurde dieser vor der Weiterverarbeitung mittels einer Ascheanalyse bei 800°C und einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (*engl. inductively coupled plasma, ICP*) analysiert. Ergänzend zum Gesamtbild der Rohstoffspezifikation des Petrolkokses sind die aus diesen Analysen ermittelten Werte in der *Tabelle 3.1* aufgeführt, wobei nur die Elemente aufgeführt sind, deren Gehalt über dem Wert von 2 ppm (*engl. parts per million, ppm*) lagen. Festgestellt wurden ein Gesamtkohlenstoffgehalt von 88.1 % und ein sehr geringer Aschegehalt von nur 0.17 %. Das am meisten enthaltene „Verunreinigungs-Element“ ist in diesem Koks der Schwefel, neben vor allem metallischen Elementen, wie Aluminium (Al), Eisen (Fe), Kalium (K), Magnesium (Mg), Natrium (Na), Nickel (Ni), Silizium (Si) und Vanadium (V).

Element	Al	Ba	Ca	Co	Cr	Fe	K	Mg	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	V	Zn
[ppm]	41	13	138	3	2	104	48	13	58	65	4	4	9906	157	2	8	59	13
Element	C		N		H		Verbindungen		Fluoride		Chloride		Aschegehalt [%]					
[%]	88.1		1.21		3.29		[ppm]		6		42		0.17					

Tabelle 3.1: Die aus der Massenspektrometrie mit ICP und der Ascheanalyse ermittelten Werte für den Petrolkoks

3.2.2 PECHKOKS

Der verwendete Pechkoks* stammte aus einer Raffinerie, in deren Produktionsanlagen vorrangig synthetische Treibstoffe aus Kohle hergestellt werden. Bei der Erzeugung dieser Treibstoffe liegt oftmals die in den 1920er Jahren von den beiden Chemikern *Franz Fischer* und *Hans Tropsch* entwickelte *Fischer-Tropsch-Technologie* zu Grunde. Ihre Absicht lag, ausgehend von der Kohlevergasung, in der Herstellung von Kohlenwasserstoffmolekülen, aus denen Treibstoffe und Chemikalien hergestellt werden können. Grundsätzlich nimmt die Verkokung nur einen geringen Platz in dem *Fischer-Tropsch-Prozess* ein und wird bei den Anlagen der Kohlevergasung (*engl. coal-to-liquid, CTL*) im Bereich der Niedrig-Temperatur-Vergasung eingesetzt. Zahlreiche verschiedene kohlenstoffhaltige Rohstoffe sind für die Beschickung eines Kohlevergasers geeignet. Die typischen Ausgangsmaterialien sind verschiedene Kohlearten (vgl. *Abbildung 3.4*), wie Anthrazit, Steinkohlen, Braunkohlen, Torf, lignin-haltige oder zellulose-haltige Biomasse, Öle und Fette, oder Plastikabfälle. Diese Rohstoffe variieren sehr in ihrer Zusammensetzung und auch innerhalb einer Klassifikation. Zum Beispiel im Bereich der Biomasse, können starke Schwankungen bei dem Wassergehalt, Energiegehalt, Heteroatomgehalt und den flüchtigen Anteilen, auftreten. Die rohstoffspezifische Kohlenstoffausbeute wird indirekt durch den Heteroatomgehalt reduziert, denn beispielsweise besitzt Anthrazit einen Massenprozentanteil von 1–5 % im Vergleich zu zellulose-haltiger Biomasse mit ungefähr 50 % an Heteroatomen [115].

Kohlearten			
UN-ECE	USA (ASTM)	Deutschland (DIN)	
Peat	Peat	Torf	
Ortho-Lignite	Lignite	WEICHBRAUNKOHLE	
Meta-Lignite	Sub-bituminous Coal	Mattbraunkohle	HARTKOHLE
Subbitum. Coal		Glanzbraunkohle	
Bituminous Coal	High Volatile Bituminous Coal	Flammkohle	
		Gasflammkohle	
	Medium Vol. Bitumin. Coal	Gaskohle	
		Fettkohle	
Anthracite	Low Vol. Bitumin. Coal	Eßkohle	
	Semi-Anthracite	Magerkohle	
	Anthracite	Anthrazit	

Abbildung 3.4: Internationale Klassifikation der verschiedenen Kohlearten [116]

*Die Bezugsquelle des Rohstoffes unterliegt der Geheimhaltungspflicht.

Die Kohlevergasung wird in einem Temperaturbereich von 800 – 1800°C in einer Atmosphäre mit geringem Sauerstoffanteil und in der Anwesenheit von Wasser, das als Reaktionsmoderator dient, durchgeführt. Dabei beeinflusst die Zusammensetzung des eingesetzten Rohstoffes außerordentlich den Vergasungsprozess, aufgrund seines Verhaltens bevor die Vergasungstemperatur erreicht wird, was sehr wichtig ist im Falle der Vergasung von Biomasse und der Niedrig-Temperatur-Vergasung. Unabhängig von den unterschiedlichen Typen des Kohlevergasers treten die folgenden grundlegenden chemischen Reaktionen bei der Herstellung von synthetischem Gas aus kohlenstoffhaltigen Feststoffen auf [115]:

TROCKNUNG: Oberflächenfeuchtigkeit und Wasser werden verdampft, um den Feststoff zu trocknen. Dies ist ein endothermer Prozess und der Energiebedarf orientiert sich an der Verdampfungswärme von Wasser beim Vergasungsdruck.

SELBSTOXIDATION: In Anwesenheit von Sauerstoff beginnen sofort die Reaktionen der Selbstoxidation. Bei geringen Temperaturen unter 200°C wird Sauerstoff in die Kohlenstoffmoleküle eingelagert in Form von Peroxiden oder anderen Sauerstofffunktionalitäten, was das Material thermisch instabiler macht. Die erste Reaktion bei ansteigender Temperatur führt dann zu einem partiellen oder vollständigen Abbrand.

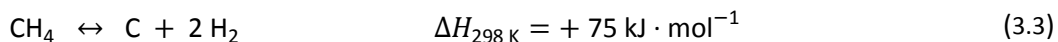
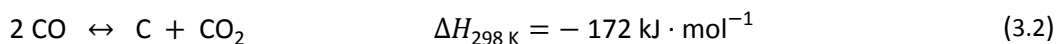
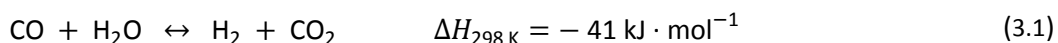
PYROLYSE: Pyrolyse ist eigentlich die thermische Aufspaltung von Molekülen in der Abwesenheit von Sauerstoff, allerdings im Vergasungsprozess wird der Begriff auch verwendet für die thermische Aufspaltung in Anwesenheit geringer Sauerstoffmengen. Die Temperatur, bei der die Pyrolyse beginnt, ist abhängig von den vorliegenden Verbindungen im Ausgangsfeststoff. Moleküle mit Heteroatomen sind instabiler, wobei die Pyrolyse bereits bei Temperaturen von 100 – 150°C beginnen kann und signifikant um die 300°C abläuft. Im Temperaturbereich von 300 – 450°C kommen die Reaktionen der freien Radikale hinzu, die auch als rückläufige Kondensationsreaktionen bezeichnet werden, wobei sich stabilere Reaktionsprodukte als die Ausgangsbeschickung bilden.

ENTGASUNG: Wie bei der Trocknung verdampfen bei weiterer Erhöhung der Temperatur leichte organische Moleküle, die sich auch während der Pyrolyse gebildet haben können. Dieser Prozessschritt dient somit der Freisetzung der während der Pyrolyse gebildeten organischen Verbindungen.

ZWEITE PYROLYSE: Die gebildeten Produkte aus der Pyrolyse und der Entgasung werden bei Temperaturen über 450°C weiter thermisch zersetzt. Diese Hoch-Temperatur-Aufspaltungsreaktionen von leichten Kohlenwasserstoffen sind sehr gut in der Arbeit von EGLOFF [117] beschrieben. Übersteigt die Temperatur den Wert von 800°C, dann zerfallen komplexe Moleküle meist vollständig.

OXIDATION: Das Ausmaß der Oxidation steigt mit zunehmender Temperatur und Sauerstoffverfügbarkeit und bei Erreichen der Vergasungstemperaturen wird Kohlenstoff entweder in Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid umgewandelt (*Boudouard*-Gleichgewicht). Bei hoher Sauerstoffverfügbarkeit und hohen Temperaturen liegt ein vollständiger Abbrand vor, während bei limitierter Sauerstoffverfügbarkeit nur ein partieller Abbrand vorliegt.

REFORMIERUNG: Der anfängliche kohlenstoffhaltige Feststoff wurde durch die zweite Pyrolyse und die Oxidation zu einfachen Kohlenstoffverbindungen reduziert, was vergleichbar ist mit der Umwandlung von Erdgas in synthetisches Gas durch Gasreformierung. Die Produktzusammensetzung kann aus dem Gleichgewichtsumsatz folgender Reaktionen bestimmt werden:



Diese Beschreibung der Reaktionen ist allerdings stark vereinfacht, da nur Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten sind und die Rohstoffe aber auch andere Verunreinigungen, wie Stickstoff, Schwefel, aber auch Spuren von Halogenen, Arsen und Metallen, wie Quecksilber, enthalten können.

Zusammengefasst produzieren die Hersteller synthetisches Gas aus Kohle für die Verwendung in einem *Fischer-Tropsch-Prozess*. Der Prozess beginnt in der Vergasungsanlage, in der Kohle unter Druck und hohen Temperaturen in der Anwesenheit von Dampf und Sauerstoff zu Rohgas umgewandelt wird. Die abgekühlten Vergasungskondensate ergeben dabei Nebenprodukte, wie Teer, Öl oder Pech. Dieses Pech wird dann in einer eigenen Anlage zu Koks konvertiert. Dazu ist bekannt, dass sich Pech oberhalb von 500°C unter Bildung von festem Pechkoks und aromatenreichem Pechkoksöl zersetzt. Die Verkokung ist bei den Firmen oftmals nur ein Nebenprozess und verläuft meistens ebenfalls über einen „verzögerten Verkoker“ und eine Kalzinierungseinheit für Koks-Rohstoffe. Da keine weiteren Angaben bekannt waren, kann nur vermutet werden, dass der Prozess für die Herstellung des Pechkoks in ähnlicher Weise, wie für den Petrolkoks (vgl. Kapitel 3.2.1), abläuft.

Auch für den verwendeten Pechkoks wurden zur genauen Verifizierung der enthaltenen Elemente eine Massenspektrometrie mit *ICP* und eine Ascheanalyse durchgeführt. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in der *Tabelle 3.2* zusammengefasst, wobei ebenfalls nur Elemente aufgeführt werden, die einen höheren Gehalt als 2 ppm aufwiesen. Für den Pechkoks wurden ein Gesamtkohlenstoffgehalt von 88.6 % und ein ebenfalls sehr geringer Aschegehalt von nur 0.22 % festgestellt. Das am meisten enthaltene „Verunreinigungselement“ ist in diesem Koks auch wie im Petrolkoks, der Schwefel. Daneben waren vor allem metallische Elemente, wie Aluminium (Al), Kalzium (Ca), Chrom (Cr), Eisen (Fe), Kalium (K), Magnesium (Mg), Natrium (Na), Silizium (Si) und Titan (Ti), enthalten.

Element	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sn	Sr	Ti	Zn
[ppm]	175	45	104	2	751	29	16	6	40	8	23	5	2068	78	10	3	27	3
Element	C		N		H		Verbindungen		Fluoride		Chloride		Aschegehalt [%]					
[%]	88.6		2.04		3.67		[ppm]		24		17		0.22					

Tabelle 3.2: Die aus der Massenspektrometrie mit *ICP* und der Ascheanalyse ermittelten Werte für den verwendeten Pechkoks

3.2.3 ACETYLENKOKS

Bei der Bezeichnung „Acetylen“ handelt es sich um den Trivialnamen des farblosen Gases Ethin, mit der chemischen Summenformel C_2H_2 . Bei der Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen fällt der sogenannte Acetylenkoks als Nebenprodukt an und ist aus den Rohölfractionen oder Steamcrackrückständen erhältlich. Diese werden bei dem Quenchen von Reaktionsgas in der Synthese von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Acetylen, verwendet. Zur Herstellung des Acetylenkokses wird das Quenchöl oder Rußgemisch zu einem auf etwa 500°C erhitzten Koker geführt. In dem Koker verdampfen flüssige Bestandteile des Quenchöls, während sich der Koks auf dem Boden des Kokers ansammelt. Beispielsweise wird ein entsprechendes Verfahren in [118] beschrieben. Auf diese Weise kann ein sehr feinkörniger, zwiebelschalenartiger Koks gewonnen werden, der zudem einen sehr niedrigen Graphitierungsgrad aufweist [119, 120].

Auch für den verwendeten Acetylenkoks* wurden zur genauen Verifizierung der enthaltenen Elemente eine Massenspektrometrie mit ICP und eine Ascheanalyse durchgeführt. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in der *Tabelle 3.3* zusammengefasst. Für den Acetylenkoks wurden ein Gesamtkohlenstoffgehalt von 95.4 % und ein sehr geringer Aschegehalt von nur 0.004 % festgestellt. Das am meisten enthaltene „Verunreinigungs-Element“ ist in diesem Koks auch wie im Petrol- und Pechkoks, der Schwefel. Daneben waren vor allem metallische Elemente, wie Kalzium (Ca), Eisen (Fe), Kalium (K), Natrium (Na) und Silizium (Si), enthalten.

Element	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sn	Ti	Zn
[ppm]	0.1	0.7	0.5	<0.1	7.7	6.1	<0.1	<0.1	6.1	0.5	0.5	<0.1	71	7.3	<0.1	0.2	0.2
Element	C		N		H		Verbindungen		Fluoride		Chloride		Aschegehalt [%]				
[%]	95.4		---		---		[ppm]		1		2		0.004				

Tabelle 3.3: Die aus der Massenspektrometrie mit ICP und der Ascheanalyse ermittelten Werte für den verwendeten Acetylenkoks

* Die Bezugsquelle des Rohstoffes unterliegt der Geheimhaltungspflicht.

3.2.4 ANTHRAZITKOHLE

Der Name „Anthrazit“ leitet sich von dem griechischen Wort „*anthrax*“ ab, das die allgemeine Bedeutung „Kohle“ besitzt. Doch bekanntlich existieren zahlreiche unterschiedliche Kohlearten, die sich in ihrer Zusammensetzung und aufgrund dessen auch in ihren Eigenschaften unterscheiden (vgl. *Abbildung 3.4*). Anthrazit* ist die hochwertigste Kohleart, die eine hohe Härte aufweist, den geringsten Anteil Verunreinigungen und dadurch den höchsten Kohlenstoff- und geringsten Aschegehalt besitzt. Die verwendete Anthrazitkohle lag im ursprünglichen Zustand, als gemahlener Rohstoff vor (vgl. *Abbildung 3.5*). Neben dieser Zustandsform existierte ebenso ein kalzinierter Anthrazit, der sich jedoch als völlig ungeeignet für die durchzuführenden Versuche herausstellte und folglich verworfen wurde.

Anthrazitkohle besteht meistens zu über 90 % aus Kohlenstoff und neben den anderen Elementen, wie Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, enthält sie oft einen geringen Anteil an Schwefel. Anthrazit stellt die höchste Stufe der Kohlequalitätspyramide dar, da sie zudem den geringsten Anteil an volatilen Bestandteilen [121] und den höchsten Energiegehalt aller Kohlen besitzt. Die Struktur setzt sich aus Fragmenten von Graphen-Schichten zusammen, die im Raumgefüge regellos orientiert sind. Die Farbe des Anthrazitpulvers war auffällig silbrigglänzend, im Vergleich der tief-schwarzen Farbe einer herkömmlichen Kohle.



Abbildung 3.5: Die verwendete silbrig-glänzende Anthrazitkohle als gemahlenes Pulver

*Die Bezugsquelle des Rohstoffes unterliegt der Geheimhaltungspflicht.

3.3 AKTIVKOHLENSTOFF – HOCHMIKROPORÖSER KOHLENSTOFF

3.3.1 DAS ELEMENT KOHLENSTOFF

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Rohstoffe wurden alle mit Blick auf ihr grundlegendes Element Kohlenstoff verwendet. Es galt mit diesen Ausgangsmaterialien durch die jeweilig spezifische Prozesskette eine hoch-nanoporöse Hohlraumstruktur zu generieren, die für die Anwendung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator geeignet ist. Im Folgenden werden die Grundlagen und wichtigen Eigenschaften des entscheidenden Elements Kohlenstoff näher beleuchtet.

STRUKTUR UND BINDUNG

Elementarer Kohlenstoff in Form von Holzkohle ist durch Überlieferungen bereits seit ca. 5000 v. Chr. bekannt. Die ersten Nutzungen nach der Holzkohle gehen auf die Pigmenteigenschaft des Graphits zurück und erst im Jahr 1775 erkannte *LAVOISIER*, dass es sich um ein eigenständiges Element handelt und gab ihm den Namen *carboneum*, welches vom lateinischen Wort „carbo“ für Kohle abstammt [122]. Im Periodensystem der Elemente steht Kohlenstoff an der sechsten Stelle und besitzt damit die Ordnungszahl sechs, er hat die geringe molare Masse von 12.011 u (u – atomare Masseneinheit) und weist vier Valenzelektronen auf. Kohlenstoff als Element ist extrem vielseitig und kann allein mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und anderen Elementen mindestens 10 Millionen organische Verbindungen eingehen. Zudem stellt Kohlenstoff die Existenzgrundlage allen irdischen Lebens dar.

Das Kohlenstoffatom besitzt sechs Elektronen, davon zwei sehr fest gebundene in Kernnähe und vier Valenzelektronen. Damit liegt folgende Elektronenkonfiguration vor: $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Diese Konfiguration spricht für eine Zweibindigkeit des Kohlenstoffs, die er aber nur in sehr wenigen Verbindungen, wie z.B. den Carbenen, besitzt. In den meisten Verbindungen, die der Kohlenstoff eingeht, liegt eine Vierbindigkeit vor, was über die Hybridisierung erklärbar ist. Der Energieunterschied zwischen den s- und den p-Orbitalen ist sehr gering, so dass die Wellenfunktionen der Orbitale überlappen und sich vier äquivalente Hybridorbitale ausbilden im Falle der sp^3 -Hybridisierung. Die Anordnung dieser sp^3 -Hybridorbitale folgt im Raum eines Tetraeders zu jeder Ecke hin. Neben der sp^3 -Hybridisierung existieren auch die sp - und die sp^2 -Hybridisierung, bei denen das s-Orbital mit einem oder zwei der drei p-Orbitale überlappt. Jeder Hybridisierungszustand weist spezifische Strukturmerkmale auf: sp -hybridisierte Kohlenstoffatome bilden linearen Ketten, sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome bilden planare Strukturen und sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome bilden dreidimensionale tetraedrische Netzwerke. Die p-Orbitale, die nicht an der Hybridisierung beteiligt sind, gehen π -Bindungen ein. Der Bindungsabstand einer C – C-Einfachbindung beträgt 154.4 pm, der einer C – C-Doppelbindung 133.4 pm und der einer C – C-Dreifachbindung 120.6 pm.

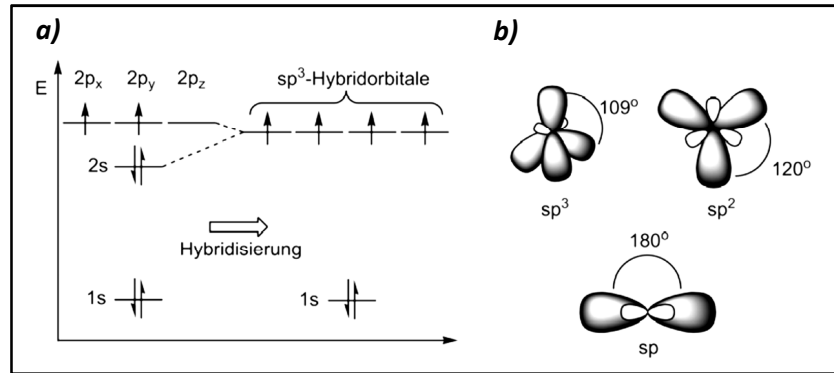


Abbildung 3.6: a) Das Atomorbitaldiagramm mit der sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffs und b) die Hybridorbitale der sp -, sp^2 -, und sp^3 -Hybridisierung eines Kohlenstoffatoms [123]

GRAPHIT

In der Modifikation des Graphits liegt der Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert vor. Charakteristisch ist dabei eine Stapelung von Graphen-Schichten. Das heißt, eine einzelne Ebene des Graphits wird als Graphen bezeichnet. Für den Graphit existieren zwei unterschiedliche Arten. Den hexagonalen Graphit bezeichnet man als α -Graphit und den rhomboedrischen Graphit als β -Graphit. β -Graphit kann durch eine Temperaturbehandlung oberhalb von 1025°C in α -Graphit umgewandelt werden. Hexagonaler Graphit hat eine Dichte von 2.25 g/cm^3 . Der Abstand zwischen zwei Graphen-Schichten beträgt 0.335 nm und der Abstand zwischen zwei gebundenen Atomen ist 0.142 nm . Zwischen den Schichten besteht keine chemische Bindung, sondern die Anziehungskräfte sind auf *van der Waals* Kräfte begrenzt. Die Kohlenstoffatome sind innerhalb einer Graphen-Schicht auf den Ecken eines regelmäßigen Sechsecks angeordnet und nur drei der vier Valenzelektronen nehmen an der Hybridisierung teil, wodurch die vierten Valenzelektronen jedes Kohlenstoffatoms eine delokalisierte π -Elektronenwolke über der Graphen-Schicht ausbilden. Diese Elektronen verhalten sich wie ein zweidimensionales Elektronengas und ermöglichen die anisotrope elektrische Leitfähigkeit des Graphits.

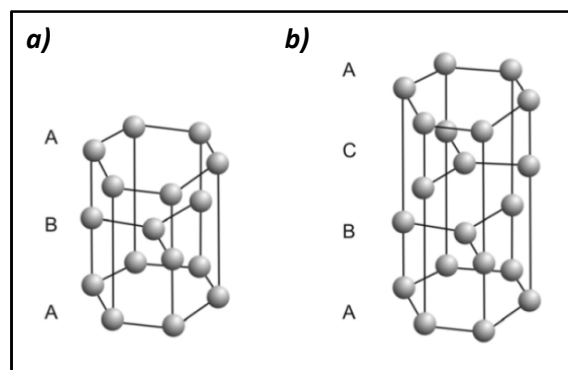


Abbildung 3.7: Die Gitterstruktur des a) hexagonalen Graphits mit der Schichtfolge ABAB und b) des rhomboedrischen Graphits mit der Schichtfolge ABCABC [123]

DIAMANT

Der Name Diamant leitet sich aus den griechischen Wörtern *diaphanes* für „durchscheinend“ und *adamas* für „unbezwingbar“ ab. In der Modifikation des Diamanten liegt jedes Kohlenstoffatom sp^3 -hybridisiert vor und hat somit vier direkte Bindungspartner, die sich auf den Ecken eines Tetraeders befinden. Man unterscheidet zwischen dem kubischen Diamant und dem hexagonalen Diamant, der auch Lonsdaleit genannt wird. Im Diamantgitter sind die Kohlenstoffatome am dichtesten gepackt und somit weist der Diamant im Vergleich zum Graphit auch eine höhere Dichte von 3.52 g/cm^3 auf. Der Bindungsabstand zwei benachbarter Kohlenstoffatome liegt für den kubischen Diamant bei 0.154 nm und für die Lonsdaleit-Struktur bei 0.152 nm [124].

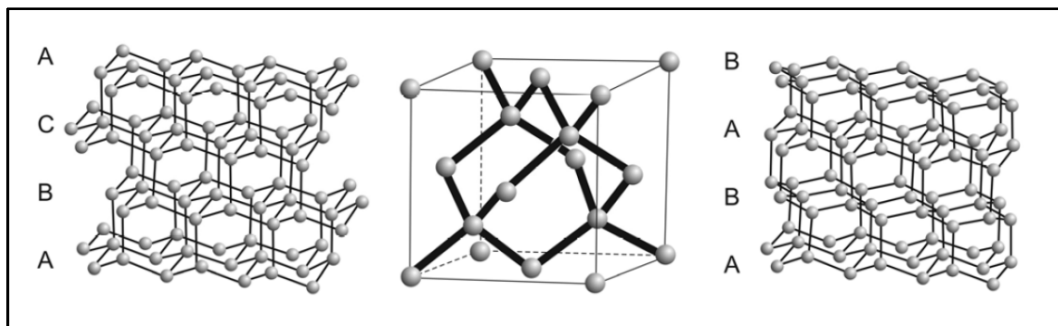


Abbildung 3.8: Die Gitterstruktur des kubischen Diamanten mit der Schichtfolge ABCABC (links), des hexagonalen Diamanten mit der Schichtfolge ABAB (rechts) und die kubische Elementarzelle des Diamanten [123]

Auch heutzutage besteht immer noch großes Interesse an der Umwandlung von Graphit in Diamant, aufgrund seines hohen Wertes im Werkzeugbereich oder als Schmuckstein. Allerdings ist Graphit thermodynamisch die stabilere Phase mit einer Enthalpie von $2.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei der Umwandlung von Diamant zu Graphit bei einer Temperatur von 298 K . Eine zusätzliche Erwärmung auf 1200 K innerhalb einer inerten Atmosphäre würde diese Reaktion noch erheblich beschleunigen. Im Jahr 1996 definierten *BUNDY et al.* [125] in ihrer Arbeit ein Phasendiagramm für Kohlenstoff gemäß der *Abbildung 3.9*.

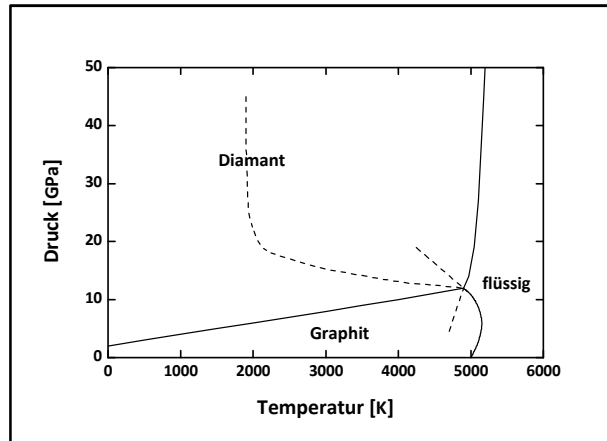


Abbildung 3.9: Das Phasendiagramm für Kohlenstoff nach BUNDY et al. von 1996 [125]

FULLERENE

Eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs sind die Fullerene. Dabei handelt es sich um dreidimensionale Molekülstrukturen aus Kohlenstoffatomen. Weltweit bekannt wurden die Fullerene erst im Jahr 1985 durch die Publikation über die Buckminster-Fullerene von *KROTO et al.* [126]. Als Buckminster-Fulleren wird die Struktur aus sechzig Kohlenstoffatomen (C_{60}) nach dem Architekten *Richard Buckminster Fuller* (1895 – 1983) bezeichnet. Es besteht aus zwölf Fünfecken und zwanzig Sechsecken, wie in der *Abbildung 3.10* zu erkennen ist. Neben der Einheit von sechzig Kohlenstoffatomen können Fullerene beispielsweise auch in den Summenformeln C_{70} , C_{80} , C_{90} oder C_{540} vorliegen. Das kleinste existierende Fulleren hat die Formel C_{20} , besteht nur aus pentagonalen Kohlenstoffringen und ist somit ein Dodekaeder. Die räumliche Dimension des C_{60} -Moleküls ist im Durchmesser ungefähr ein Nanometer und die Eigenschaften der Fullerene ähneln sehr denen von Graphen.

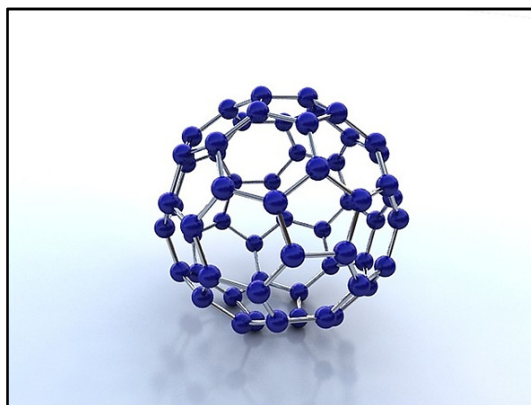


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Buckminster-Fullerens mit der Summenformel C_{60} (zwanzig Sechsecke und zwölf Fünfecke) [127]

KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Bei einer Kohlenstoffnanoröhre (engl. *carbon nanotube*, **CNT**) handelt es sich um die Struktur einer aufgerollten Graphen-Schicht, so dass die Kohlenstoffatome in ihrer wabenartigen Sechsring-Struktur eine Röhre bilden. Dabei unterscheidet man drei unterschiedliche Arten, wie die Graphen-Schicht aufgerollt ist. Die Röhren existieren in einer ideal hexagonalen Struktur, sie können schraubenartig verdreht sein als helikale Struktur oder aber auch nicht-spiegelsymmetrisch sein als chirale Struktur. Im Englischen bezeichnet man diese drei unterschiedlichen Erscheinungsformen der Röhren als „*armchair*“, „*zig-zag*“ und „*chiral*“, die auch in *Abbildung 3.11* dargestellt sind. Neben den einwandigen Kohlenstoffnanoröhren können auch mehrere Röhren ineinander vorliegen, wodurch die Kohlenstoffnanoröhren überhaupt erstmalig im Jahr 1991 zufällig von IJIMA [128] entdeckt wurden. Der Durchmesser einer Röhre kann beispielsweise im Bereich von 1 – 50 nm liegen und die Länge reicht meistens von mehreren Millimetern bis hin zu einigen Zentimetern. Die jeweiligen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren orientieren sich an der vorliegenden Struktur der aufgerollten Graphen-Schicht. Beispielsweise können die Röhren ein elektrischer Leiter, Halbleiter oder Supraleiter sein.

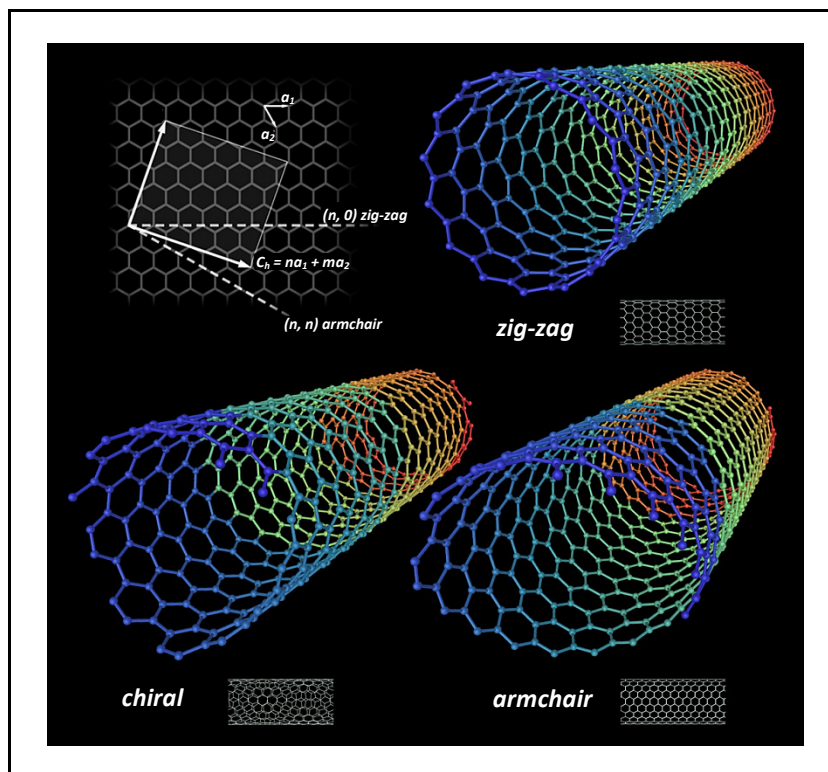


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung von den drei unterschiedlichen Arten der Kohlenstoffnanoröhren [129]

3.3.2 ENTSTEHUNGSGESCHICHTE

Die wohl ältesten Schriften über die Anwendung von porösen Adsorbentien gehen auf das Neue Reich der 18. Dynastie der alten Ägypter um 1500 v.Chr. zurück, die auf Papyrus bereits die ersten medizinischen Behandlungsanweisungen niederschrieben [130, 131]. Eine bedeutende Arbeit der Antike veröffentlichten Schüler des bekannten Alchemisten *Johann Rudolph Glauber* (1604 – 1670) in *Glauberus concentratus* [132], in der die wundersame Wirkung von adsorbierendem Sand beschrieben wird. Der deutsch-schwedische Chemiker *Carl Wilhelm Scheele* (1742 – 1786) berichtete dann erstmals im Jahr 1773 bei der genaueren Untersuchung der Luft über die Adsorption von Luftbestandteilen an Holzkohle [133], wodurch er auch die Elemente Sauerstoff und Stickstoff entdeckte. Ebenfalls schrieb der italienische Naturwissenschaftler *Felice Fontana* (1730 – 1805) im Jahr 1777 von dem gleichen Phänomen [134]. Dem deutschen Chemiker *Johann Tobias Lowitz* (1757 – 1804) gelang im Jahr 1785 der entscheidende Durchbruch für das nachfolgende Industriezeitalter, mit der Entdeckung der Entfärbung von Weinsäure mit Hilfe von Holzkohle [135]. Seine Entdeckung wurde im Jahr 1794 großindustriell erstmals zum Klären von Rohrzucker in England eingesetzt. Nachdem die Kontinentalsperre verhängt wurde, folgte 1805 die Gründung von französischen Zuckerfabriken, die ebenfalls Holzkohle zur Entfärbung verwendeten. Im Jahr 1811 beobachtete dann *Pierre Figuier* (1759 – 1817) die Entfärbungskraft von Knochenkohle, als er an der Herstellung von schwarzer Schuhcreme experimentierte [136]. Ab diesem Zeitpunkt galt die entfärbende Wirkung von Knochenkohle als besser, wie die der Pflanzenkohle. Allerdings war Knochenkohle zu dieser Zeit ein sehr teures Gut und schnell wurden Verfahren für die Reaktivierung der Kohlen entwickelt, aber auch andere Rohstoffe, wie Torf, Getreide und Papier wurden für die Herstellung von Adsorbentien gefunden.

Dennoch blieb die großtechnische Herstellung von Aktivkohlenstoffen weiterhin problematisch und erst in den Jahren 1900 – 1902 wurde mit zwei Patenten von *R. OSTREJKO* der Weg hierfür geebnet. Im ersten Patent geht es um die Behandlung von pflanzlichen Stoffen mit heißen Metallchloriden und das zweite erteilte Patent handelt von der Aktivierung von Holzkohle mit Kohlendioxid und Wasserdampf [137]. Zum ersten Mal wurde dann im Jahr 1909, in den österreichischen *Fanto*-Werken *Eponit* aus Holz nach den Patenten von *OSTREJKO* technisch hergestellt. Wasserdampfaktivates aus Torf, mit den Namen *Norit* und *Purit*, folgten kurz darauf. Die Herstellung von Pulveraktivkohlen wurde zunächst im Jahr 1914 vom österreichischen Verein für chemische und metallurgische Produktion in *Aussig* und ein Jahr später von den Farbenfabriken *Bayer* zur Herstellung von Pulverkohlen unter dem Namen *Carboraffin* ausgeübt. Die hauptsächlichen Anwendungen der damaligen Zeit lagen bei der Beseitigung übler Gerüche, der Reinigung von Fetten und Trinkwasser, weitverbreitet in der Zuckerraffination und als Desinfektionsmittel. Neben dem großen Einsatzgebiet der Entfärbung und Medizin, war die Reinigung von Abgasen eine überaus wichtige Massenanwendung. Pionier bei der Erfindung des Aktivkohlefilters war *John Stenhouse* (1808 – 1880), der im Jahr 1854 eine der ersten Atemschutzmasken öffentlich einführte [138, 139]. In den folgenden Weltkriegen war seine Erfindung des Filters für die Luftreinigung in U-Booten und die Gasmaske unersetzlich für das Überleben der Menschen. Mitte der 30er Jahre des 20. Jahrhunderts

wurde durch die Entwicklung vom Pulver hin zu geformten Aktivkohlenstoffen vor allem die Anwendung in der Gas- und Dampfsorption, durch die Anmeldung zahlreicher Patente, erschlossen. Auch heute noch ist die Hauptanwendung von nanoporösen Materialien die Sorption und seit über 100 Jahren werden vor allem Aktivkohlenstoffe industriell in großen Mengen hergestellt. Die Nachfrage an Aktivkohlenstoff für das Jahr 2014 wird gemäß einer aktuellen Studie bei 1.7 Millionen Tonnen liegen [140]. Ausführlichere Informationen über die Frühgeschichte der Kohle und über poröse Materialien befinden sich in einer Sonderausgabe der Zeitschrift „*Chemie, Ingenieur, Technik*“ [141].

3.3.3 HERSTELLUNG

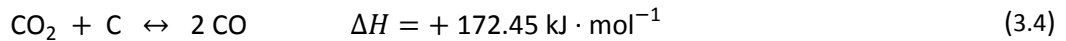
PYROLYSE VON ORGANISCHEN ROHSTOFFEN

Biologische Rohstoffquellen enthalten einen hohen Anteil an Kohlenstoff, neben Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und zahlreichen anderen chemisch gebundenen Elementen. Die Umwandlung des organischen Rohstoffes in ein nahezu reines Kohlenstoffmaterial wird mit dem Schritt der Karbonisierung, auch Pyrolyse genannt, realisiert. Dabei wird der Ausgangsstoff meist in Rohröfen (oder Drehrohröfen) unter Sauerstoffausschluss Temperaturen zwischen 500 – 1200°C ausgesetzt. Zahlreiche Verbindungen außer Kohlenstoff gehen dabei in den flüssigen und gasförmigen Zustand über, so dass nach der Abkühlung auf Raumtemperatur ein Material ähnlich der Ausgangsform, aber mit geringerer Dichte und sehr hohem Kohlenstoffanteil vorliegt. Allerdings bildet sich durch die reine Pyrolyse von Biomaterial im Normalfall keine hochnanoporöse Oberfläche aus. Dazu bedarf es weiterer Prozessschritte einer sogenannten Aktivierung, wobei die kompakte Kohlenstoffmatrix in eine nanostrukturierte Hohlraumstruktur umgewandelt wird. Die auf diesem Weg hergestellten, zellulosebasierenden Kohlenstoffe werden als nicht-graphitierbar bezeichnet und gehören der isotropischen Stoffklasse an.

PHYSIKALISCHE AKTIVIERUNG MIT KOHLENSTOFFDIOXID

Bei der Methode der physikalischen Aktivierung wird über den Ausgangskohlenstoff bei geeigneter Temperatur ein oxidierendes Gas geleitet. Neben dem Gas Kohlenstoffdioxid wird auch sehr häufig Wasserdampf oder auch Sauerstoff verwendet, dabei steigt die Reaktivität stark an von Kohlendioxid, Wasserdampf zu Sauerstoff. Die Verwendung von Sauerstoff kann nämlich im Vergleich zu Kohlendioxid sehr rasch zu unkontrollierten Abbränden führen, wodurch möglicherweise das Material zur weiteren Charakterisierung unbrauchbar wird. In der vorliegenden Arbeit wurde nur Kohlendioxid zur nachträglichen Oberflächenerhöhung eingesetzt und aufgrund der geringsten Reaktivität lässt sich dieser Prozessschritt sehr gut

kontrollieren. Der Umsetzung von Kohlenstoff mit Kohlendioxid liegt folgende einfache chemische Reaktion, das *Boudouard*-Gleichgewicht, zu Grunde [142]:



Jedoch beinhaltet diese Reaktionsgleichung zwei Schritte in einem, wie sie *SABRI ERGUN* im Jahr 1956 [143] formulierte:

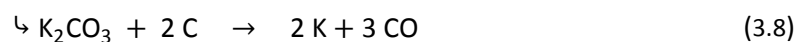
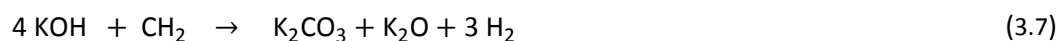


Dabei handelt es sich bei C_f um eine freie aktive Kohlenstoffstelle und $\text{C}(\text{O})$ ist ein Sauerstoffkomplex an der Kohlenstoffoberfläche. Das heißt, bei der Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit einem Kohlenstoffatom entsteht Kohlenmonoxid und das zweite Sauerstoffatom des Aktivierungsgases wird chemisch in Form eines Sauerstoffkomplexes an der Oberfläche gebunden. Diese Verbindung kann dann ebenfalls in Kohlenmonoxid übergehen. Allerdings nicht ganz so einfach wie die Reaktionsgleichung, stellt sich der Aktivierungsmechanismus dar, denn die Porositätsgenerierung hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab. *P.L. WALKER JR.* [144] nannte in seiner Abhandlung über die Herstellung von Aktivkohlenstoffen mit Kohlenstoffdioxid, beispielsweise die Eigenschaften des Ausgangskohlenstoffes, die Menge an Aktivierungsgas, die Diffusion des Aktivierungsgases in und von entstehenden Reaktionsgasen aus der Kohlenstoffprobe, Verunreinigungen und Sauerstoffkomplexe an der Oberfläche als überaus kritische Parameter. Die Reaktion verläuft zudem endotherm, so dass der Ausgangskohlenstoff zunächst in geeigneten Öfen auf eine hohe Temperatur erhitzt wird, bei der die physikalische Aktivierung ablaufen soll. Im Fall von Kohlendioxid liegt die Temperatur im Bereich von 800 – 1000°C, um die nötige Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen und essentiell ist dabei ein guter Wärmeübergang zwischen dem Aktivierungsgas und dem Kohlenstoff. Großtechnisch wird dafür das Kohlenstoffmaterial in Drehrohröfen in ständiger Bewegung gehalten. Auch sollte das gebildete Kohlenmonoxid durch einen starken Gasfluss im Ofen abtransportiert werden, denn durch das Gas könnten Reaktionsstellen an der Oberfläche des Kohlenstoffs besetzt werden, die anderenfalls an der Reaktion teilnehmen würden. Vorherrschend reagiert das Aktivierungsgas mit Kohlenstoffatomen am Rand der einzelnen Graphitkristallite und auch an Gitterfehlstellen. Im Bereich der Kohlenstoffdioxid-Aktivierung

existieren auch zahlreiche Forschungsaktivitäten zur Herstellung von Aktivkohlenstoffen. Einige von ihnen behandeln beispielsweise die Reaktionskinetik [145, 146], die Bildung der Porenstruktur [147 – 149], das optische Gefüge [150] oder strukturelle Eigenschaften [151 – 154].

CHEMISCHE AKTIVIERUNG MIT KALIUMHYDROXID

Bei der chemischen Aktivierung von Kohlenstoff wird für die Erhöhung der Oberfläche ein chemisches Reagenz zu Hilfe genommen. Dabei kann es sich um eine Flüssigkeit handeln, mit der der Ausgangskohlenstoff imprägniert und anschließend unter Temperatur aktiviert wird oder wie in der vorliegenden Arbeit wird der pulverförmige Kohlenstoff mit Kaliumhydroxid-Pulver homogen vermischt und anschließend einer Temperaturbehandlung unterzogen. Die beeinflussenden Faktoren auf die finale poröse Struktur von Aktivkohlenstoffen durch eine chemische Aktivierung sind v.a. das Aktivierungsreagenz, das Verhältnis von Reagenz zu Kohlenstoff, die Heizrate, die Aktivierungstemperatur, die Haltezeit und der Stickstofffluss im Ofen. Vorteile der chemischen Aktivierung im Vergleich zur physikalischen sind im einzelnen die geringeren Prozesstemperaturen und Haltezeiten, sehr hohe Kohlenstoffausbeuten, hohe rein mikroporöse Oberflächen und eine sehr gute Kontrolle über das herzustellende Material. Ein Nachteil ist dagegen der nötige Waschschrift aufgrund der Verunreinigungen durch das Aktivierungsreagenz, das die chemischen Eigenschaften und die Korrosion des chemischen Aktivierungsprozesses beeinflussen kann. In der Arbeit von *CHUNLAN et al.* [155] wird detailliert der Aktivierungsprozess von Erdölkoks beschrieben und folgende chemische Reaktionsgleichungen der Aktivierung mit Kaliumhydroxid zu Grunde gelegt:



Das Kaliumhydroxid reagiert mit einer Methylengruppe zu Kaliumcarbonat, Kaliumoxid und Wasserstoff. Bei Kaliumcarbonat handelt es sich um ein mineralisches Kaliumsalz und bei Kaliumoxid um ein Alkalimetalloxid, die beide in Form eines weißen hygroskopischen Feststoffes vorliegen. Ab einer Temperatur über 650°C reagieren das Kaliumcarbonat und das Kaliumoxid mit Kohlenstoff zu metallischem Kalium unter Bildung von Kohlenmonoxid, wie auch bei *DIAZ-TERAN et al.* [156] beschrieben. Bei diesem Aktivierungsprozess müssen somit

auch die Oberflächenfunktionalitäten wie C–O, C–O–C, C–O–H und Alkylgruppen eine entscheidende Rolle spielen, da diese als erstes mit Kaliumhydroxid reagieren und komplexe Salze wie C–O–K an der Oberfläche des Kohlenstoffs bei einer Temperatur um die 500°C unter Entwicklung von Kohlendioxid bilden. Diese Zwischenprodukte gehen dann in Kaliumverbindungen wie K_2CO_3 und K_2O über, durch die Reaktion mit dem Kohlenstoff am Rand der aromatischen Schichten. Letztendlich werden diese Kaliumverbindungen reduziert zu metallischem Kalium, welches zwischen die aromatischen Schichten interkaliert und als Nebenprodukt bildet sich Kohlenmonoxid. Nachgewiesen wurde die Interkalation des Kaliums durch eine Aufweitung des Schichtebenenabstandes von anfänglichen 0.345 nm auf 0.365 nm, was in der Arbeit von *LU et al.* [157] detaillierter beschrieben wird. Bei *LOZANO-CASTELLÓ et al.* [158] wird das Verhältnis von Reagenz zu Kohlenstoff mit als wichtigster Parameter für den chemischen Aktivierungsprozess gefunden, jedoch wird auch von *LILLO-RÓDENAS et al.* [159] behauptet, dass der Stickstofffluss die Porosität noch in einem höheren Maß beeinflusst, als das Mischungsverhältnis. Erklärt wird dies durch die begünstigte Bildung von Mikroporen, durch den Abtransport der entwickelten Gase bzw. eine geringere Konzentration der Reaktionsgase bedingt eine höhere Mikroporenentwicklung. Auch ist die Waschung mit destilliertem Wasser oder Säuren nach der Aktivierung ein entscheidender Schritt, da sonst der Kohlenstoff keine Porosität zeigt. Kaliumsalze bedecken die innere Oberfläche der Kohlenstoffpartikel, belegen die Nanoporosität und blockieren so die Poreneingänge. Die meisten Kaliumverbindungen können mit Wasser entfernt werden, allerdings birgt eine Behandlung mit Salzsäure eine höhere Effektivität in sich, da in der Arbeit von *LOZANO-CASTELLÓ et al.* [158] eine Waschung mit Wasser einen resultierenden Aschewert von 7 wt.% erreichte und dagegen eine mit Salzsäure gewaschene Probe einen finalen Aschewert von unter 1 wt.% aufwies.

3.3.4 STRUKTUR, POROSITÄT UND OBERFLÄCHENFUNKTIONALITÄTEN

STRUKTUR UND POROSITÄT

Die Grundlage für die Struktur von Aktivkohlenstoff bildet zunächst die Struktur und Bindung des elementaren Kohlenstoffs (vgl. Kapitel 3.3.1). Doch zusätzlich zu diesem strukturbildenden Kohlenstoffgerüst kommt nun die charakteristische Materialeigenschaft der Porosität. Ausgehend von einer bereits sehr komplexen Kohlenstoffstruktur des Ausgangsrohstoffes, wie es beispielsweise *JOHN H. SHINN* für eine Steinkohle zeigt [160], besteht der Kohlenstoff nach der Aktivierung aus elementaren Graphitkristalliten, die in willkürlichen Richtungen übereinander gestapelt sind. Als Porosität wird dann der Raum zwischen diesen graphitischen Mikrokristalliten bezeichnet. Eine optische Veranschaulichung der regellos im Raum verketteten Graphitkristallite ist in *Abbildung 3.12* dargestellt. Da die menschliche Vorstellungskraft nicht für Nanostrukturen konzipiert ist, werden immer wieder Bemühungen angestellt, um diese auf bekannte, makroskopische Formen zu übertragen. Dies wird auch in zahlreichen Forschungsarbeiten für die Porosität von Aktivkohlenstoffen durchgeführt. Aufgrund dessen

widmeten *HARRY MARSH* und *FRANCISCO RODRIGUEZ-REINOSO* in ihrem Buch „*Activated Carbon*“ [161] ein vollständiges Kapitel der Modellierung von Porosität, indem sie die unterschiedlichsten Modelle vorstellen. Doch so unterschiedlich die Modelle auch sind, so können doch einige Aspekte als grundlegende Materialeigenschaften der Porosität bezeichnet werden. Eine einheitliche Definition für Porosität existiert aber nach wie vor noch nicht. Beispielsweise ist die Porosität ein dreidimensionales Netzwerk aus Zwischenräumen, ausgestattet mit schwachen Anziehungskräften, die das Phänomen der physikalischen Adsorption aus der gasförmigen und flüssigen Phase ermöglichen. Zudem wird zum Beispiel die Mikroporosität den Strukturen mit einer Dimension unter zwei Nanometer (Nanometer = 10^{-9} m) zugeschrieben und die porositätsbildenden Wände der Poren und Kanäle im Strukturgerüst bestehen aus Kohlenstoffatomen, die in den meisten Fällen vollständig chemisch miteinander in Ringsystemen gebunden sind. Dabei sind neben dem gängigen Sechs-Ring auch Fünf- oder Sieben-Ringe aus Kohlenstoffatomen möglich. Diese Ringsysteme liegen auch in einer dreidimensionalen, fehlerhaften Graphen-Schicht konjugiert vor. Oftmals befinden sich Wasserstoff-, Sauerstoff- oder Stickstoffatome an den Rändern der Graphen-Schichten und über diese Einzelatome sind die Bruchstücke der Schichten miteinander verbunden (vgl. *Abbildung 3.12*). Folglich formen die stark in sich gebogenen Graphen-Schichten die Porositätsstruktur von Aktivkohlenstoff und geben dem Kohlenstoffgerüst die nötige Stabilität.

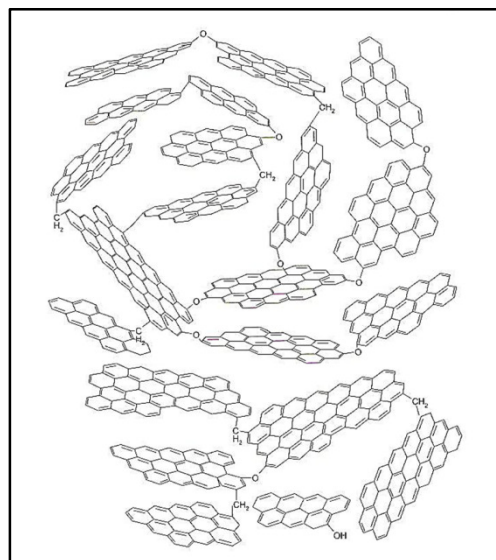


Abbildung 3.12: Die schematische Darstellung der Graphitkristallite mit regelloser Orientierung im Raum und mit ihren Zwischenräumen zeigt die Struktur der Porosität in nanoporösem Aktivkohlenstoff [59]

Zur optischen Betrachtung der porösen Kohlenstoffstrukturen auf Nanometerskala existiert nur die experimentelle Methode der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (engl. „*high resolution transmission electron microscopy*“, **HRTEM**). Die **HRTEM** ermöglicht durch die Nutzung der Kohärenz der Elektronenwelle, sogenannte Phasenkontrastbilder zur

Abbildung der Graphen-Kristallite. Dabei werden oftmals insbesondere die Randgebiete der Probe betrachtet, an denen die lamellare Struktur des graphitischen Kohlenstoffs besonders gut betrachtet werden kann. Die Schwierigkeit liegt dabei in der Probenpräparation, denn der eingesetzte Elektronenstrahl soll die Probe durchstrahlen, wozu diese dementsprechend dünn sein muss. Oftmals zeigen diese Gefügebilder ganz deutlich, wie komplex die Mikroporositätsstruktur der einzelnen Kohlenstoffschichten in der Realität ist. Vor allem ihre Dimensionen und Formen, die in unmittelbarer Nachbarschaft miteinander verbunden sind und Hohlräume zwischen den Schichten ausbilden. Manchmal sind auch bei entsprechender Auflösung und Vergrößerung die atomaren Strukturen des Sechs-Rings in den Graphen-Schichten zu erkennen. Die Bilder der *HRTEM* rufen oft den Eindruck hervor, dass sich alle sichtbaren Einzelheiten innerhalb einer Raumebene befinden, was allerdings nur für den Betrachter so scheint. Denn in Wahrheit wird hier eine dreidimensionale Struktur des durchstrahlten Materials auf eine zweidimensionale Ebene abgebildet. Diese Eigenschaft der Transmissionselektronenmikroskopie muss bei der Interpretation der erzeugten Abbildungen berücksichtigt werden. Des Weiteren bildet die *HRTEM* bekanntermaßen nur winzig kleine Nanobereiche der gesamten Probe ab, was dazu führen kann, dass Interpretationen der Abbildung auf das gesamte Material übertragen werden, obwohl der abgebildete Bereich nicht repräsentativ ist. Demzufolge sollten immer mehrere Aufnahmen einer Probe gemacht und miteinander ergänzt werden, um eine sichere Strukturinterpretation abgeben zu können. Ein beispielhaftes Gefügebild für einen mit Kaliumhydroxid aktivierten Koks ist von *MARSH* und *CRAWFORD* [162] in der *Abbildung 3.13 a)* zu sehen. Dabei identifizieren die Autoren im Punkt Q einen Hohlraum in der Struktur mit einer Dimension von 8 nm und in den Punkten P, R und S mit Dimensionen von 1 – 4 nm. Diese sind von einzelnen Graphen-Schichten umgeben und bilden die äußere Oberfläche. Zusätzlich ist in der *Abbildung 3.13 b)* ein *HRTEM* Gefügebild eines bei 2900°C karbonisierten biologischen Rohstoffes zu sehen, wobei einzelne Sechs-Ringe der Kohlenstoffstruktur identifiziert werden konnten. Jeder Sechs-Ring zeigt dabei noch ein weiteres Atom im Zentrum, das der darunterliegenden Graphen-Schicht zuzuordnen ist. Folglich ist dabei gut der Effekt der zweidimensionalen Abbildung einer dreidimensionalen Struktur zu erkennen.

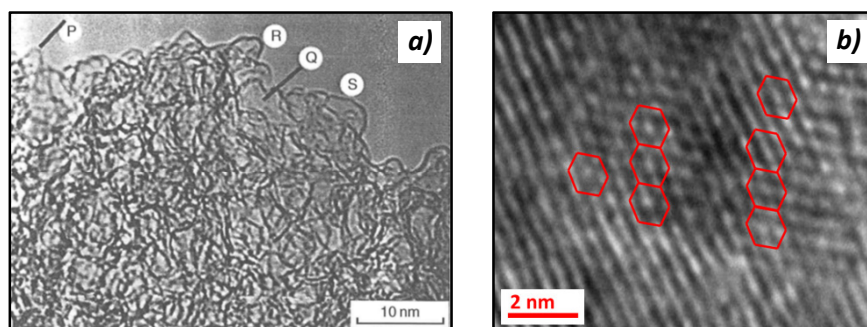


Abbildung 3.13: a) *HRTEM* Gefügebild der Randzone eines porösen Kohlenstoffs, hergestellt durch die Aktivierung eines Koks mit Kaliumhydroxid [162] (die markierten Punkte P, R, Q und S zeigen Hohlraumstrukturen unterschiedlicher Dimensionen); b) ein *HRTEM* Gefügebild eines bei 2900°C karbonisierten biologischen Rohstoffes mit der roten Identifizierung einzelner Kohlenstoff-Sechsringe

OBERFLÄCHFUNKTIONALITÄTEN

Aktivkohlenstoffe enthalten neben ihrem Hauptelement des Kohlenstoffs auch andere Elemente, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, die als Heteroatome bezeichnet werden. Nicht zu vergessen sind auch anorganische Inhaltsstoffe, z.B. mineralische Bodenbestandteile, wenn der Aktivkohlenstoff seinen Ursprung in einem biologischen Rohstoff hat. Wasserstoff ist immer an Randatomen der Graphenschichten chemisch gebunden und Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel können sowohl an den Rändern, als auch innerhalb des Ringsystems der Graphenschichten gebunden sein. Alle diese Heteroatome beeinflussen die Eigenschaften der Kohlenstoffe auf unterschiedliche Weise, allerdings den größten Einfluss besitzen vorhandene Sauerstoffatome, besonders wenn sie am Rand gebunden sind. Ein effizienter, industrieller Einsatz von Aktivkohlenstoffen erfordert demnach insbesondere ein hohes Wissen über diese Sauerstoffkomplexe an der Oberfläche. Die vielen verschiedenen Sauerstoffgruppen auf Kohlenstoffoberflächen besitzen Dipolmomente, aufgrund der Elektronegativität von Sauerstoffatomen und haben beispielsweise einen deutlichen Effekt auf die Form von Adsorptionsisothermen bei polaren Adsorbaten [163] (vgl. Kapitel 4.3). Dieser Einfluss ist besonders wichtig bei Systemen wie dem elektrochemischen Doppelschichtkondensator, bei dem die Adsorption aus einer Lösung erfolgt, denn bei wässrigen Lösungsmitteln adsorbieren die Wassermoleküle an der Kohlenstoffoberfläche bevorzugt an den Stellen, an denen die Sauerstoffkomplexe vorhanden sind. Aufgrund dessen ist ein wichtiger Aspekt in der Analytik von Aktivkohlenstoffen die Bestimmung der vorhandenen Sauerstoffmenge und in welcher chemischen Anordnung der Sauerstoff vorliegt. Die *Abbildung 3.14* fasst einige Beispiele an Sauerstoff-Oberflächenfunktionalitäten zusammen, die auf Kohlenstoffoberflächen gefunden wurden.

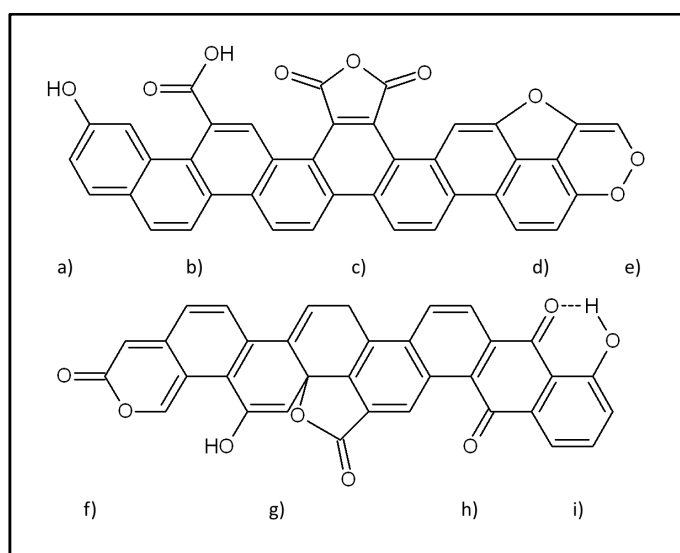


Abbildung 3.14: Sauerstoff-Oberflächenfunktionalitäten von Aktivkohlenstoff: a) Phenol-Gruppe, b) Carboxyl-Gruppe, c) Carboxyl-Anhydrid-Gruppe, d) Ether-Gruppe, e) zyklische Peroxid-Gruppe, f) normale Lakton-Gruppe, g) fluoreszierende Lakton-Gruppe, h) chinon-artige Carbonyl-Gruppe und i) Phenol-/Chinon-Gruppe mit Wasserstoff-Bindung [164]

Kohlenstoffe sind prinzipiell nie sauerstofffrei, ausgenommen unter extremen Bedingungen, wenn sie im Vakuum bis 950°C temperiert, abgekühlt und aufbewahrt werden. Anderenfalls bilden sich immer Sauerstoffkomplexe an der Kohlenstoffoberfläche, gerade nach einer Karbonisierung und der anschließenden Aussetzung an Luft. Dies kann direkt als starkes Glühen der Kohle beobachtet werden, wenn die karbonisierte Probe mit einer noch bestehenden Grundwärme aus dem mit Inertgas gespülten Pyrolyseofen an Luft gebracht wird. Dieser Prozess kann sich auch über Monate hinziehen, insbesondere wenn Feuchtigkeit mit im Spiel ist, beispielsweise bei der Lagerung von Aktivkohlenstoffproben. Zur Entfernung der gebildeten Sauerstoff-Oberflächengruppen ist erneut eine Temperierung im Bereich von 1000°C unter Vakuum oder Inertgas und eine anschließende Verwahrung unter Vakuum erforderlich [165]. Diese Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche kann auch unter Einsatz ausgewählter Chemikalien, wie HNO_3 , H_2O_2 oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, und bestimmten Bedingungen gezielt herbeigeführt werden [166]. Für die Erfassung und Identifizierung der vorliegenden Sauerstoffgruppen können Kohlenstoffe mit unterschiedlichen Methoden analysiert werden. Beispiele hierfür sind die Titration nach *BOEHM* [167], die Infrarot-Spektroskopie oder die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. In der vorliegenden Abhandlung kam nur letztere Methode zum Einsatz (vgl. Kapitel 4.2.2).

Zudem sind bei Aktivkohlenstoffen sowohl saure als auch basische Oberflächeneigenschaften beobachtbar, wenn diese in Wasser gegeben werden und sich im System ein Gleichgewicht einstellt. Dabei sind Änderungen des negativen Logarithmus der Konzentration des Wasserstoffions H^+ (*pH*-Wert) zu beobachten, wobei ein saurer Charakter ($\text{pH} < 7$) durch die Dissoziation des H^+ -Atoms der Sauerstoff-Oberflächengruppen, wie der Carboxyl-Gruppe – COOH , entsteht. Wasser dissoziiert zu $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ bei einer Temperatur von 25°C mit einem Wert der Dissoziations-Konstante von 10^{-14} und in Kontakt mit Kohlenstoff wird das Proton hydratisiert, aufgrund folgender Reaktionsgleichung nach *RODRIGUEZ-REINOSO* [168]: $\text{C}_\pi + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_\pi \cdot \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Dagegen ist der basische Charakter von Kohlenstoff in Wasser weniger einfach zu verstehen, denn die Basizität ist nicht vollständig verbunden mit der Existenz von Sauerstoff-Oberflächengruppen. Beispielsweise werden Kohlenstoffoberflächen basisch in Folge eines Ausgasens bei Temperaturen über 700°C und danach dürfen sie keinem Kontakt mit Luft ausgesetzt werden, bis sie unter 200°C abgekühlt sind. Eine Gleichgewichtseinstellung in Wasser ergibt mit diesen Aktivkohlenstoffen *pH*-Werte > 7 .

4. EXPERIMENTELLE METHODEN

4.1 HERSTELLUNG DER NANOPORÖSEN KOHLENSTOFFE

4.1.1 PYROLYSE

Der Herstellung eines nanoporösen Kohlenstoffs aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* lag ein Verfahrenspatent der Firma *SGL Carbon* zu Grunde [169]. Die Braunalge wurde dabei in einem Rohrofen der Firma *Carbolite* in einem mit Graphitfolie ausgekleidetem Nickeltiegel karbonisiert (vgl. *Abbildung 4.1 a)* und *b)*). Der Ofen konnte bis zu einer Temperatur von maximal 1200°C mit Heizraten von 1 – 5 K/min aufgeheizt werden und als Standardspülgas stand Stickstoff zur Verfügung. Ebenfalls war die Programmierung verschiedener Prozessprogramme möglich, so dass unterschiedliche Temperaturrampen und Haltezeiten automatisiert durchgeführt werden konnten. Der gefüllte Tiegel umfasste ungefähr 200 g Rohstoff und wurde bei der Karbonisierung in der Mitte des Ofenrohrs platziert. Die Umwandlung der Braunalge in Kohlenstoff erfolgte mit unterschiedlichen Ofenparametern, beanspruchte aber immer eine Zeitspanne von ca. 24 Stunden. Zunächst wurde der organische Rohstoff mit einer bestimmten Heizrate und unter einem bestimmten Stickstoffgasfluss, auf eine Endtemperatur aufgeheizt und anschließend für eine bestimmte Zeit auf diesem Temperaturniveau gehalten. Anschließend schaltete sich der Ofen automatisch aus und kühlte auf Raumtemperatur ab, allerdings nicht mit Hilfe einer aktiven Kühlung, sondern nur durch die Abschaltung des Ofens. Am nächsten Tag konnte dann die Probe entnommen werden. Dabei kam es häufig vor, dass der Kohlenstoff in Kontakt mit Sauerstoff (beim Öffnen des Ofens) sofort zu glühen begann, was einem Abbrand entspricht. Somit wurde immer ein mit destilliertem Wasser gefülltes Becherglas bereitgestellt, um das Glühen der Probe sofort im Wasser abzulöschen. Der zu Kohlenstoff umgewandelte organische Rohstoff besaß nach der Pyrolyse noch immer seine körnige Form, wie in *Abbildung 3.1 c)*, lediglich hat sich die Größe der einzelnen Bruchstücke verringert und ihre Erscheinung war farblich komplett schwarz.

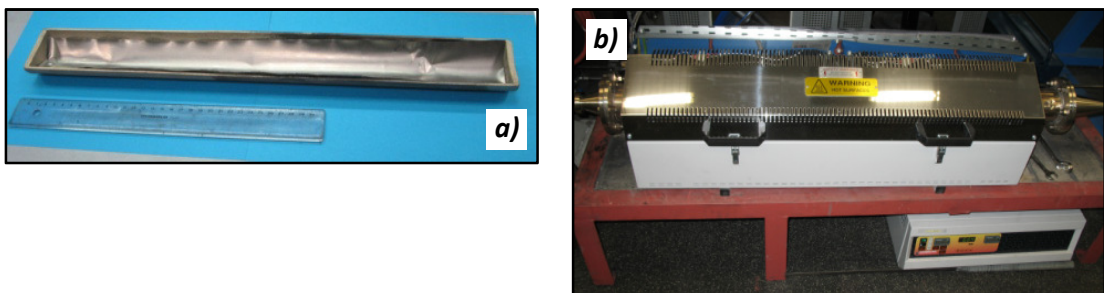


Abbildung 4.1: a) Der mit Graphitfolie ausgekleidete Nickeltiegel und b) der Carbolite-Rohrofen für die Pyrolyse und Aktivierung

4.1.2 CHEMISCHE AUFREINIGUNG, MAHLEN UND TEMPERIERUNG

Nach der Karbonisierung folgte ein aufwendiger Waschprozess, um den Kohlenstoff aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* von seinen Verunreinigungen zu befreien. Da die Alge an den Stränden von Chile getrocknet wird, befindet sich sehr viel Sand (SiO_2) im Rohstoff und auch noch im pyrolysierten Kohlenstoff. Aber auch zahlreiche andere Elemente, wie Kalzium, Eisen, Kalium, Magnesium und Natrium waren enthalten, die zu einem hohen Aschewert im Prozentbereich beitrugen. Um diese Elemente zu entfernen, wurde der Kohlenstoff direkt nach der Pyrolyse in destilliertem Wasser aufgekocht und abfiltriert, was zugleich die stark basischen pH -Werte von 12 – 14 in Richtung Neutralität reduzierte. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Im Anschluss wurde das Material in einem Rundkolben mit Rückflusskühler für mindestens zwei Stunden mit zehnpromzentiger Salzsäure ausgekocht. Dieser Vorgang wurde ebenfalls dreimal wiederholt. Nach diesem Schritt befand sich der pH -Wert der Probe im sauren Bereich, so dass sie erneut dreimal mit destilliertem Wasser aufgekocht wurde, um eine Neutralität des pH -Wertes einzustellen. In diesem nassen Zustand konnte die körnige Kohlenstoffprobe direkt in einer Planetenmühle gemahlen werden. Hierfür wurde sie in zwei Achattiegel mit Achatkugeln zu gleichen Teilen umgefüllt und mit destilliertem Wasser bis zum Tiegelrand aufgefüllt. Anschließend wurden die Tiegel verschlossen und korrekt in die Planetenmühle eingespannt. Mit 220 Umdrehungen pro Minute und 10 mal 10 Minuten Mahlen mit je 5 Minuten Pause zwischen den 10 Mahlvorgängen, wurden 90 % der Partikel auf eine Größe von unter $2\text{ }\mu\text{m}$ zerkleinert. Der Mahlschlamm wurde in destilliertem Wasser noch einmal aufgekocht für ein leichteres Abfiltrieren als im kalten Zustand. Daraufhin wurde das gewaschene, gemahlene Pulver im Rohofen einer Temperierung bei 900°C unterzogen, um die Oberflächenoxide, die sich während der Waschung gebildet haben, in den gasförmigen Zustand zu überführen und damit eine möglichst „reine“ Kohlenstoffoberfläche ohne Heteroatome zu erhalten. Nach der Temperierung trat auch kein Glühen der Probe mehr auf und sie konnte in diesem Zustand direkt für weitere Charakterisierungen oder für eine Aktivierung weiterverwendet werden.

4.1.3 AKTIVIERUNG MIT KALIUMHYDROXID ODER KOHLENSTOFFDIOXID

Die oben beschriebenen Prozessschritte der Pyrolyse, Reinigung, des Mahlens und der Temperierung sind für die Rohstoffe Koks und Anthrazitkohle entfallen. Der Herstellung eines nanoporösen Kohlenstoffs aus Rohstoffen wie den Koksen oder Anthrazit lagen ebenfalls mehrere Verfahrenspatente der Firma *SGL Carbon* zu Grunde [170 – 172]. Die Kokse lagen als Rohstoffe bereits in einem gemahlene Zustand vor, mit einer Partikelgröße für 90 % des Materials von $7.2\text{ }\mu\text{m}$ für den Pechkoks und $5.4\text{ }\mu\text{m}$ für den Petrolkoks. Auch der Acetylenkoks lag als Pulver vor und besaß eine Partikelgröße von $5.8\text{ }\mu\text{m}$ ebenfalls für 90 % der Teilchen. Der Anthrazit lag mit einer relativ großen Partikelgröße von 90 % unter $235\text{ }\mu\text{m}$ vor. Somit lagen

alle verwendeten Rohstoffe, die Kokse, der Anthrazit und die pyrolysierte Braunalge, für die weitere Aktivierung, als Pulver mit unterschiedlichen Partikelgrößen vor. Für die chemische Aktivierung wurde ein kommerziell erhältliches Kaliumhydroxid-Pulver der Firma *Merck* verwendet. Basierend auf unterschiedlichen Gewichtsanteilen beziehungsweise molaren Verhältnissen wurden das jeweilige Kohlenstoffpulver und das chemische Reagenz in Stahl-tiegeln mit Stahlkugeln eingewogen, wie es in *Abbildung 4.2 a)* und *b)* zu sehen ist. Die Tiegel wurden verschlossen, in die Planetenmühle eingespannt und bei 180 Umdrehungen pro Minute wurden die beiden Materialien dreimal 5 Minuten mit einer Minute Pause zwischen den drei Mischvorgängen, homogen vermengt. Da Kaliumhydroxid-Pulver stark hydrophil und hoch korrosiv ist, wurde die Mischung sofort aus dem Stahltiegel in den Nickeltiegel umgefüllt und in den *Carbolite*-Rohröfen eingebaut. Die chemische Aktivierung wurde immer mit einer Heizrate von 5 K/min bei einer Ofentemperatur von 850°C für 15 Minuten durchgeführt und anschließend nicht-aktiv auf Raumtemperatur abgekühlt. Der aktivierte Kohlenstoff wurde am nächsten Tag aus dem Ofen entnommen und in destilliertes Wasser gegeben. Um den stark basischen Charakter der Probe zu neutralisieren, wurde der hochporöse Kohlenstoff im destillierten Wasser aufgekocht und abfiltriert. Dieser Schritt wurde dreimal wiederholt und anschließend wurde das Pulver in einem Trockenschrank bei 125°C für mindestens 12 Stunden getrocknet. Danach konnte das Pulver für die elektrochemische Charakterisierung präpariert werden (vgl. Kapitel 4.4).

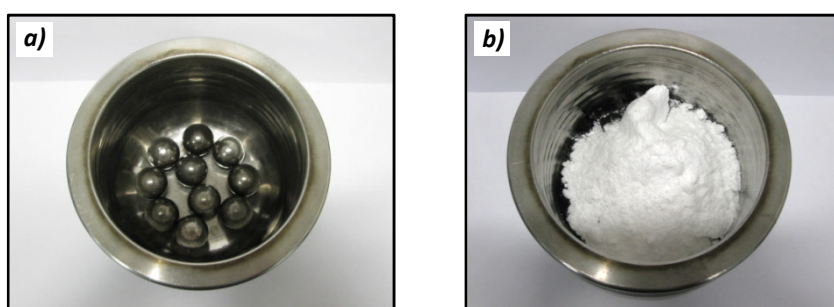


Abbildung 4.2: a) Der leere Stahltiegel mit den Mahlkugeln und b) ein eingewogenes Kohlenstoff- und Kaliumhydroxid-Pulver für die Mischung der beiden Pulver in der Planetenmühle

Für die physikalische Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid wurde das jeweilige Kohlenstoffpulver eines Ausgangsrohstoffes direkt in den Nickeltiegel eingewogen und in den Rohröfen eingebaut. Anschließend wurde der Ofen immer mit 5 K/min unter Stickstoffspülung auf eine Aktivierungstemperatur von 900°C aufgeheizt. Innerhalb einer Haltezeit bei dieser Temperatur wurde von dem Spülgas Stickstoff auf das Aktivierungsgas Kohlendioxid umgestellt. Für eine definierte Zeitspanne wurde so die Probe mit dem Kohlendioxid überspült und nach Ablauf dieser Aktivierungszeit wurde wieder auf das Spülgas Stickstoff gewechselt. Die restliche Haltezeit wurde die Probe noch auf 900°C gehalten und anschließend kühlte der Ofen nicht-aktiv auf Raumtemperatur ab. Die Pulverprobe konnte am nächsten Tag entnommen werden und ohne einen Waschschrift direkt für alle weiteren Analysen verwendet werden.

4.2 STRUKTURAUFKLÄRENDE UND OPTISCHE METHODEN

4.2.1 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE

Die Methode der Röntgendiffraktometrie (engl. *x-ray diffraction*, **XRD**) geht zurück auf eine Entdeckung von *Max von Laue* aus dem Jahr 1912. In seiner Versuchsanordnung wurde ein Röntgenstrahl durch einen Kristall in verschiedene Richtungen abgelenkt, wodurch ein Beugungsmuster auf einer Fotoplatte entstand. Dadurch wurde zugleich der Wellencharakter der von *Conrad Röntgen* entdeckten „X-Strahlen“ bewiesen [173]. Röntgenstrahlen besitzen Wellenlängen im Bereich von 0.01–10 nm und sind somit erheblich energiereicher als sichtbares Licht im Bereich von 380–780 nm. Bei der Röntgendiffraktometrie werden durch eine zwischen Kathode und Anode angelegte Hochspannung von ca. 20–60 kV, die an einer Glühkathode austretenden Elektronen beschleunigt. Die Elektronen prallen auf die Anode, wobei Röntgenstrahlung aufgrund von zwei unterschiedlichen Mechanismen erzeugt wird: zum einen werden die Elektronen in der Nähe der Atomkerne des Anodenmaterials abgebremst und geben dabei einen Teil ihrer Energie als so genannte Bremsstrahlung ab und zum anderen schlagen auftreffende Elektronen aus den K-Schalen der Anodenmaterial-Atome Elektronen heraus. Diese Elektronenlücke wird durch ein Elektron einer darüber liegenden Schale aufgefüllt, wobei ein Photon emittiert wird, dessen Energie im Röntgenbereich liegt. Dieser Vorgang liefert das charakteristische Röntgenspektrum zum jeweiligen Anodenmaterial (z.B. Kupfer) und überlagert das kontinuierliche Bremsspektrum. Für die Röntgendiffraktometrie wird eine bestimmte Wellenlänge aus dem Spektrum herausgefiltert, wobei es sich damit um monochromatische Röntgenstrahlung handelt, mit dieser dann die Materialuntersuchung durchgeführt wird. Trifft nun ein Röntgenstrahl auf Atome in einem Material, so werden diese zu Schwingungen angeregt, wobei sie Wellenfronten gleicher Wellenlänge abstrahlen. Diese Wellen der Sekundärstrahlung interferieren miteinander und legen je nach Entstehungsort im Material unterschiedliche Weglängen zurück, wodurch sich parallele Wellen verstärken oder abschwächen können. Diese Bedingungen werden durch das *Bragg'sche* Gesetz beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

wobei n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge, d der Netzebenenabstand und θ der Einfallswinkel des Primärstrahls ist. Dies bedeutet, dass ein Intensitätsmaximum entsteht, wenn $2 \cdot d \cdot \sin \theta$ einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Für weitere ausführlichere Informationen wird hier auf die Literatur verwiesen [174].

4.2.2 RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (*engl. x-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) wird in der Materialanalytik zur Untersuchung der Oberfläche eingesetzt, wodurch die quantitative Zusammensetzung der obersten Atomlagen einer Probe für nahezu alle Elemente bestimmt werden kann, mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium. Ebenfalls werden zusätzliche Informationen über die chemische Struktur aus den Bindungszuständen der Atome erhalten. Im Messaufbau wurde eine Aluminiumanode verwendet, die Photonen mit der Energie von 1486.6 eV ($\text{Al} - K_{\alpha}$) emittiert. Diese Strahlung wird mit Hilfe eines Monochromators auf die Probenoberfläche fokussiert, wodurch Elektronen aus den innersten Bahnen „herausgeschossen“ werden. Dieser Vorgang wird als *Photoionisation* bezeichnet. Dabei kommt es zu einem direkten Austritt eines Photoelektrons und ein Elektron aus einer energetisch höheren Bahn fällt auf den entstandenen freien Platz zurück. Das zurückfallende Elektron gibt ebenfalls Energie ab, wodurch ein sogenanntes *Auger-Elektron* aus dem Atomverband heraus gelöst wird. Dabei ergibt sich die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen aus der Differenz der Photonenenergie ($h \cdot f$) und der Elektronenbindungsenergie E_{B} : $E_{\text{kin}} = h \cdot f - E_{\text{B}}$.

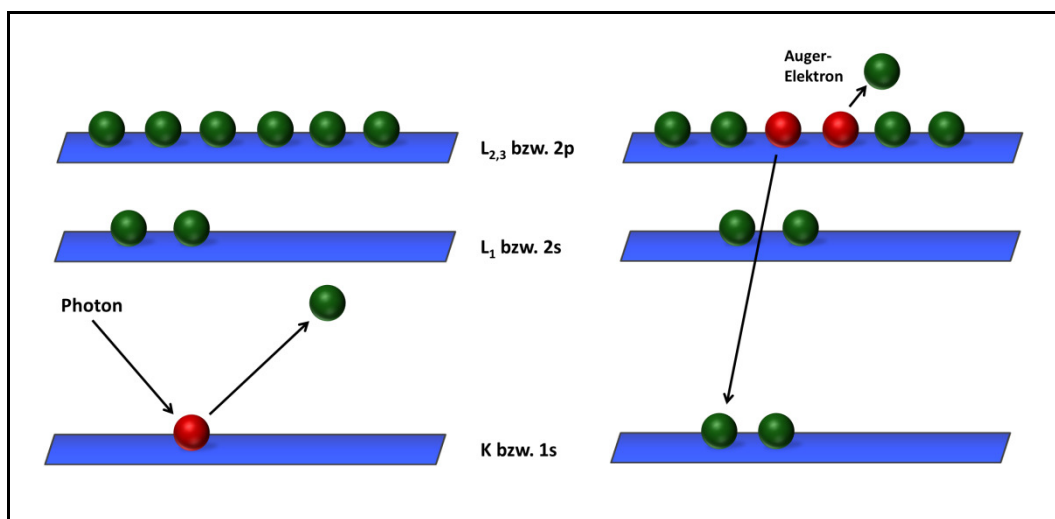


Abbildung 4.3: Der Photoelektrische-Prozess (links) und der Auger-Prozess (rechts) [175]

Da nun jedes Element eine charakteristische Bindungsenergie besitzt, kann mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie eine Identifizierung und quantitative Elementbestimmung der Oberfläche angegeben werden. Aufgrund dessen, dass die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper nur einige Nanometer beträgt, ist dieses Analyseverfahren auf die Untersuchung von Materialoberflächen limitiert, auch wenn die Röntgenstrahlung eine viel höhere Eindringtiefe besitzt. In den aufgenommenen Spektren ist die Bindungsenergie gegen die Intensität der detektierten Elektronen aufgetragen. Die Software

CasaXPS stand für die genaue Peakidentifizierung und Quantifizierung zur Verfügung. Für detailliertere Informationen zur Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie wird hier auf die Fachliteratur verwiesen [175].

4.2.3 MIKROSKOPIE

RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Für die optische Charakterisierung wurde ein spezielles Rasterelektronenmikroskop (*engl. environmental scanning electron microscope, ESEM*) der Firma *FEI* am Anwenderzentrum für Material- und Umweltforschung der Universität Augsburg verwendet. Dieses Gerät ermöglichte mit Hilfe einer speziellen Schlitzblende den pulverförmigen Kohlenstoff zu veranschaulichen, wobei Betriebsspannungen von 20 – 30 keV zum Einsatz kamen. Alle untersuchten Proben waren zudem mit Gold besputtert, aufgrund der unzureichenden Leitfähigkeit des Kohlenstoffpulvers. Die einheitliche Goldoberfläche erübrigte eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (**EDX**) und damit lag der Arbeitsabstand immer im Bereich von ca. 2 – 4 mm. Die möglichen Vergrößerungen beliefen sich auf maximal 50.000-fache Vergrößerung, da bei der Untersuchung von Pulverproben mit der speziellen Schlitzblende kein Hochvakuum angelegt werden kann.

HOCHAUFLÖSENDE TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE

Die optischen Untersuchungen im Nanometerbereich mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (*engl. high resolution transmission electron microscopy, HRTEM*) wurden zum einen am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung in Bremen und zum anderen an der Universität Augsburg durchgeführt. Detaillierte Informationen zur Probenpräparation und zu den Geräteeinstellungen waren dabei nicht bekannt, da es sich um Auftragsmessungen handelte und diese nicht eigenständig durchgeführt wurden.

Für weiterführende Informationen zu den experimentellen Methoden der Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie wird an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen. Als ausführliche Werke sind die Titel „*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*“ von JOSEPH GOLDSTEIN *et al.* [176] und „*Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science*“ von DAVID B. WILLIAMS und C. BARRY CARTER [177] zu empfehlen.

4.3 PHYSISORPTIONSMESSUNGEN MIT STICKSTOFF UND KOHLENSTOFFDIOXID

4.3.1 GRUNDLAGEN

Alle Physisorptionsmessungen wurden mit unterschiedlichen Geräten des Herstellers *QUANTACHROME* [178] durchgeführt, wobei ein *AUTOSORB-MP*, *AUTOSORB-iQ* und eine *NOVA 3200* zum Einsatz kamen. Allerdings wurde stets darauf geachtet, dass die spezifischen Messroutinen bei allen drei Geräten immer gleich angewendet wurden. Im Folgenden werden die Grundlagen für das Verständnis der Physisorptionsmessungen detailliert erläutert.

Die Anreicherung eines Stoffes an der Grenzfläche zu einer benachbarten Phase wird als Sorption bezeichnet. Die ausschließliche Anreicherung auf der Oberfläche wird als Adsorption bezeichnet und bei Festkörpern kann diese sowohl aus der Gasphase wie auch aus einer umgebenden Flüssigkeit erfolgen. Unterschieden wird zwischen der physikalischen Adsorption, der Physisorption, und bei chemischen Strukturveränderungen spricht man von der Chemisorption. Die Physisorption wird bestimmt durch *van der Waals'sche* Wechselwirkungen, insbesondere durch Dispersions- und Repulsionskräfte, und die adsorbierte Verbindung bleibt dabei chemisch unverändert. Die *van der Waals'schen* Wechselwirkungen sind dabei reversibel, so dass durch eine Temperaturerhöhung oder durch eine Erhöhung des Atmosphärendrucks der adsorbierte Stoff wieder von der Oberfläche abgelöst werden kann. Dieser Vorgang wird als Desorption bezeichnet. Die Methode der Physisorption von Gasen bei tiefen Temperaturen ermöglicht beispielsweise die Analyse der spezifischen Oberfläche, des Gesamtporenvolumens, des Mikroporenvolumens, sowie der Porenradienverteilung von hochporösen Festkörpern nach unterschiedlichen Auswertemodellen. In Bezug auf einen Erkenntnisgewinn über die Hohlraumstruktur von nanoporösen Kohlenstoffen, ist die Betrachtung dieser Kenngrößen aus der Gasadsorption unverzichtbar. Eine schematische Darstellung der Physisorption auf Aktivkohlenstoff, sowie die bildliche Erklärung der Begriffe Adsorptiv, Adsorbens und Adsorbat sind in *Abbildung 4.4* gezeigt.

Je nach Eigenschaften des Ausgangsrohstoffes oder dem Herstellungsverfahren von Aktivkohlenstoff, liegen in dem „schwammartigen“ Kohlenstoffgerüst Poren mit unterschiedlichen Durchmessern vor. In den Jahren 1984/1985 wurden gemäß der *International Union of pure and applied chemistry (IUPAC)* und *SING et al.* [179] die unterschiedlichen Porengrößen folgendermaßen definiert:

Mikroporen: Durchmesser kleiner 2 nm bzw. Radius kleiner 1 nm

Mesoporen: Durchmesser zwischen 2 – 50 nm bzw. Radius zwischen 1 – 25 nm

Makroporen: Durchmesser größer 50 nm bzw. Radius größer 25 nm

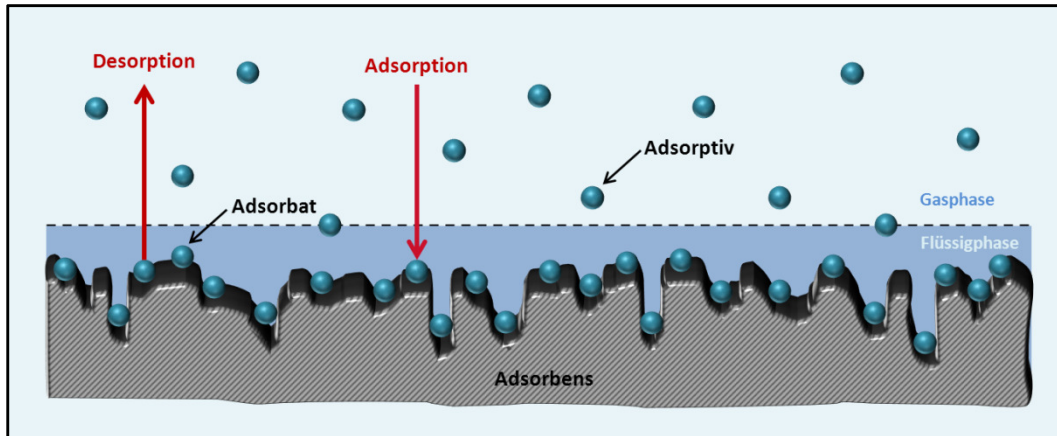


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Physisorption auf Aktivkohlenstoff mit der optischen Veranschaulichung der Begriffe des Adsorbens, Adsorptivs und Adsorbats [180]

Häufig in der Literatur verwendete Begriffe wie Ultramikroporen (Durchmesser < 0.7 nm) oder Supermikroporen (0.7 nm $<$ Durchmesser < 2 nm) für die weitere Unterteilung der Mikroporen sind nicht allgemein gemäß einer Nomenklatur anerkannt. Die Methode der Gasadsorption ermöglicht die Erfassung von Porengrößen mit einem Durchmesser von 0.35 nm bis zu maximal 386 nm, was der Messgrenze dieses Verfahrens entspricht.

Das Volumen des adsorbierten Gases hängt bei konstanter Temperatur T direkt von dem Druck p und dem Sättigungsdampfdruck p_0 des verwendeten Gases ab. Das Adsorptionsgleichgewicht einer Messung wird als Adsorptionsisotherme aufgetragen, wobei auf der Abszisse der Relativdruck p/p_0 und auf der Ordinate das Volumen des adsorbierten Gases aufgetragen ist. Mit kontinuierlicher Druckerhöhung bei einer konstanten Temperatur erfolgt die Dosierung einer bestimmten Gasmenge auf die Probe, die sich im Vakuum befindet. Somit bildet sich zunächst bei einem bestimmten Druck eine Monoschicht an Gasmolekülen auf der Festkörperoberfläche aus und durch eine weitere Druckerhöhung erfolgt der Aufbau von weiteren Gasmolekülschichten bis letztendlich ein Porenfüllprozess einsetzt, die sogenannte *Kapillarkondensation*. Dabei besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Relativdruck und dem Porendurchmesser (siehe *Abbildung 4.5*).

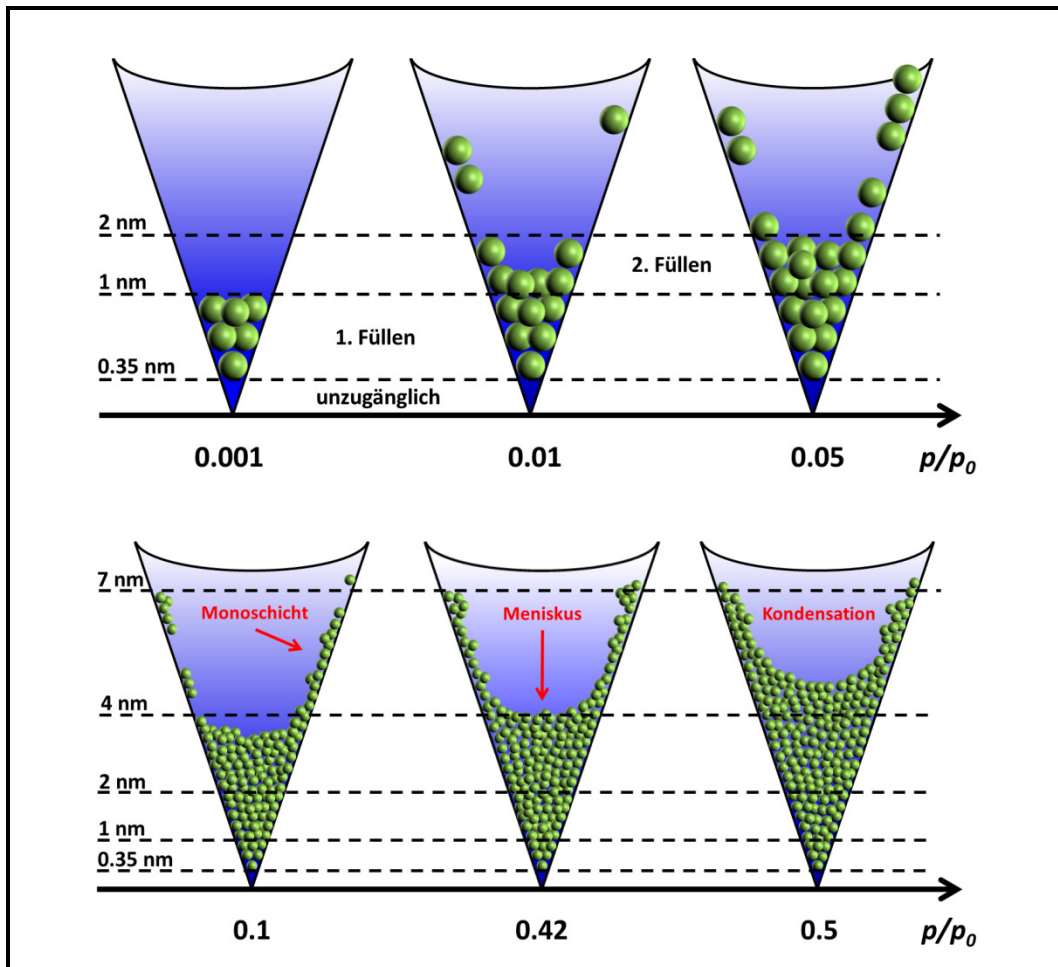


Abbildung 4.5: Schematischer Porenfüllprozess in Abhängigkeit des Relativdrucks p/p_0 , bei kleinen Relativdrücken füllen sich die kleinsten Mikroporen bis es ab einem Relativdruck von 0.42 zu der Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskus und folglich zur Kondensation kommt

Bei einem Relativdruck p/p_0 nahe dem Wert 1, ist das Porenvolumen und die Probenoberfläche vollständig mit Gasmolekülen belegt. Ausgehend von dieser vollständigen Belegung kann ebenfalls durch eine Druckerniedrigung die Desorptionsisotherme ermittelt werden. Nachstehende *Abbildung 4.6* zeigt die verschiedenen, ebenfalls nach IUPAC [179] klassifizierten, Formen von Physisorptionsisothermen.

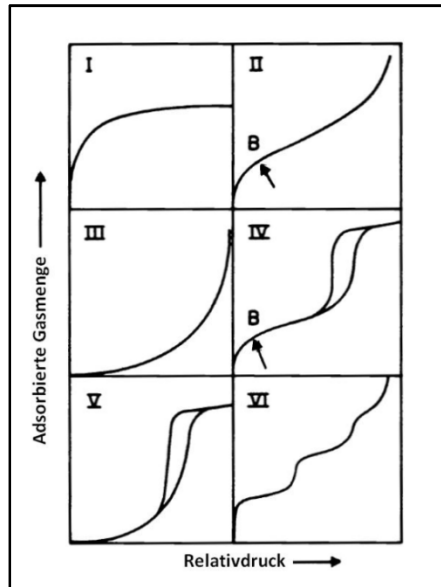


Abbildung 4.6: Nach IUPAC klassifizierte Isothermentypen I.-VI., der Punkt B kennzeichnet den Bereich der vollständig ausgebildeten Monoschicht der adsorbierten Gasmoleküle [179]

Jeder Isothermentyp von I.-VI. steht auf Grund seiner charakteristischen Form für bestimmte Eigenschaften:

- I. Mikroporen verursachen einen sehr steilen Anstieg bei niedrigen Relativdrücken und nach der Sättigung der Mikroporen geht die Isotherme in ein Plateau über. Der Typ I. deutet auf hoch mikroporöse Feststoffe hin.
- II. Der Anstieg ist im Anfangsbereich viel kleiner als bei Typ I. Isothermen und verläuft zum Ende hin steil nach oben ohne Sättigungsplateau. Der Typ II. steht für unporöse oder makroporöse Feststoffe.
- III. Der geringe Anstieg im Anfangsbereich deutet auf eine verzögerte Anlagerung an den Feststoff hin. Dieser seltene Typ III. kommt zum Beispiel bei der Adsorption polarer Moleküle an unporösen, hydrophoben Oberflächen vor.
- IV. Nach einem anfänglichen Anstieg bildet sich bei hohen Relativdrücken eine ausgeprägte Hysterese zwischen Adsorption und Desorption aus. Aufgrund dessen, dass sich am Ende ein Plateau befindet, ist das Mesoporensystem des Feststoffes vollständig gefüllt. Der Typ IV. steht für mesoporöse Feststoffe.
- V. Wie im Typ III. lagern sich die Adsorptivmoleküle verlangsamt an den Feststoff an und bei höheren Relativdrücken erfolgt das Füllen von Mikro- und Mesoporen mit einer ausgeprägten Hysteresebildung. Der Typ V. kommt nur in sehr seltenen Fällen vor, da hier auch als absolute Ausnahme das Füllen von Mikroporen erst bei hohen Relativdrücken stattfindet.
- VI. Bei dem seltenen Typ VI. erscheint der separate Aufbau von Adsorbatschichten stufenförmig in dem Isothermentyp.

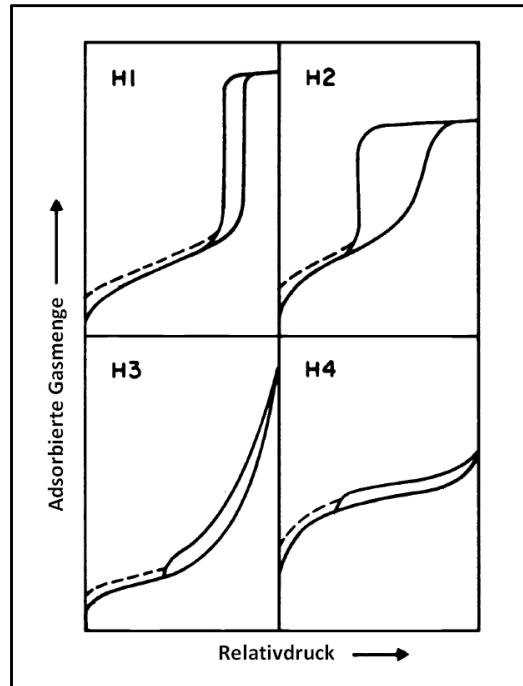


Abbildung 4.7: Nach IUPAC klassifizierte Hysteresetypen H1 bis H4 [179]

Aufgrund von unterschiedlichen Porengeometrien kann es im Isothermenbereich der Mesoporen zur Ausbildung verschiedener Formen der Hysterese kommen. Die vier Standardtypen der Hysterese wurden ebenfalls durch die Arbeit von *SING et al.* [179] gemäß der IUPAC klassifiziert (siehe *Abbildung 4.7*):

- H1. Es handelt sich um hochgeordnete mesoporöse Materialien mit einem nahezu einheitlichen Porendurchmesser. H1 Hysteresen zeigen einen parallelen Verlauf des Adsorptions- und Desorptionsastes bei einem vertikalen Anstieg der adsorbierten Gasmenge.
- H2. Die Adsorption verläuft über einen breiten Relativdruckbereich und die Desorption verläuft sprunghaft und stark verzögert. Die Hysterese H2 ist charakteristisch für mesoporöse Materialien mit Poren in der Form eines Tintenfassers, wobei die Porenöffnung einen kleineren Durchmesser besitzt als die Pore selbst.
- H3. Ein sehr hohes adsorbiertes Gasvolumen bei hohen Relativdrücken zeigen stark verdichtete Materialien, denen eine plättchenartige Struktur zu Grunde liegt. Aufgrund dessen entsteht eine hohe Porosität zwischen den Partikeln. Die schmale Hystereseform über einen weiten p/p_0 -Bereich ist charakteristisch für Poren mit schlitzartiger Geometrie.
- H4. Bei der Hysteresenform H4 erfolgt nur ein sehr geringer Anstieg des adsorbierten Gasvolumens und der Adsorptions- und Desorptionsast verläuft nahezu horizontal parallel zur Abszisse. Charakteristisch für Materialien, die diese Form zeigen, sind Schlitzporen und Flaschenhalsporen.

Aufgrund von unterschiedlich vorliegenden Porositäten, wie Mikro-, Meso- oder Makroporosität, und den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Adsorptivs und des Adsorbens, besteht die Möglichkeit Physisorptionsmessungen mit unterschiedlichen Messgasen durchzuführen. Stickstoff ist das am meisten verwendete konventionelle Messgas und die Physisorption wird beim Siedepunkt von 77 K gemessen, bei dem der Sättigungsdampfdruck 760 Torr beträgt. Ein anderes sehr wichtiges Messgas für mikroporöse Feststoffe ist das Kohlenstoffdioxid, mit dem in erster Linie die Mikroporenradienverteilung bei 273 K ermittelt wird. Dabei beträgt der Sättigungsdampfdruck 26.142 Torr, wodurch die kinetischen Hemmungen der Diffusionsprozesse des Messgases sehr viel geringer ausfallen, als bei Stickstoff. Allerdings ist dadurch der Messbereich eingeschränkt und die Messungen erfolgen maximal bis zu einem Relativdruck von 0.03. Somit ist auch die Erfassung der Mikroporen maximal bis zu einem Porendurchmesser von 1.8 nm möglich. In nachstehender *Abbildung 4.8* ist eine schematische Isotherme des Typ I. (Hysteresetyp H4) mit Stickstoff als Adsorptiv dargestellt und die charakteristischen Bereiche des Relativdrucks für die jeweilige Auswertung gekennzeichnet.

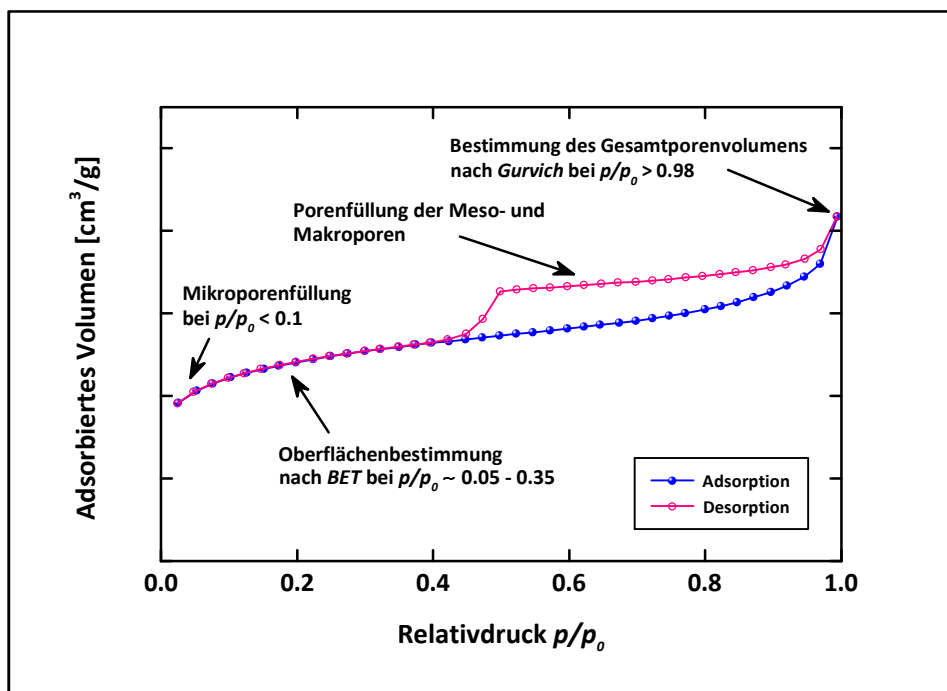


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung einer N_2 -Isotherme mit Adsorptions- und Desorptionsast und die charakteristischen Relativdruckbereiche für die Auswertung der wichtigsten Kenngrößen aus der Gasadsorption

Im Folgenden werden nur die Auswertemodelle einer Isotherme erläutert, die auch in der vorliegenden Arbeit für die Messdaten verwendet wurden. Für die exakte Vollständigkeit aller existierender, mathematischer Modelle für die mögliche Auswertung einer Gasadsorptions-Isotherme wird hier auf die Fachliteratur von *LOWELL et al.* [181] verwiesen.

4.3.2 DIE BET-METHODE

Im Jahr 1938 entwickelten **BRUNAUER**, **EMMETT** und **TELLER** [182] die nach ihnen benannte **BET**-Gleichung, mit der sich die notwendige Gasmenge berechnen lässt, die für die Ausbildung einer Monoschicht an Messgasmolekülen auf der Festkörperoberfläche benötigt wird. Über die so bestimmte Gasmenge kann die Oberfläche S_{BET} berechnet werden. Heutzutage ist das Verfahren zur Bestimmung von **BET**-Oberflächen mittels Gasadsorption auch in einer DIN-Norm¹ beschrieben, denn streng genommen ist die **BET**-Gleichung nur für die Isothermentypen II. und IV. anwendbar, also unporöse, mesoporöse und makroporöse Feststoffe, nicht aber für mikroporöse Stoffe. International wird dieses Modell allerdings weitverbreitet auch für mikroporöse Festkörper angewendet, um eine allgemeine Vergleichbarkeit herzustellen. Einige Modellvoraussetzungen sind dabei die Mehrschichtadsorption, eine homogene Feststoffoberfläche und keine auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen in einer Schicht. Die **BET**-Gleichung in ihrer linearisierten Form lautet:

$$\frac{p}{V_{\text{ges}} \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (4.2)$$

p : Gleichgewichtsdruck bei einer Belegung V_{ges}

p_0 : Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs bei einer Temperatur T

V_{ges} : gesamte adsorbierte Gasmenge beim Relativdruck $\frac{p}{p_0}$

V_{mono} : adsorbierte Gasmenge einer monomolekularen Belegung

C_{BET} : eine Konstante, die sogenannte **BET**-Konstante

Die **BET**-Methode wird im Relativdruckbereich von 0.05 – 0.35 auf die Messwerte angewendet, da nur in diesem Bereich die Darstellung der Messwerte in den meisten Fällen eine Gerade ergibt. Dabei wird der Gültigkeitsbereich nach unten durch den Einfluss von energetischen Oberflächenheterogenitäten und nach oben durch den Einfluss der Kapillarkondensation begrenzt. Die graphische Auftragung erfolgt mit $\frac{p}{p_0}$ als Abszisse und $\frac{p}{V_{\text{ges}} \cdot (p_0 - p)}$ als Ordinate. Hierdurch erhält man eine Gerade mit der Steigung M_{BET} und dem Ordinatenabschnitt Y_{BET} . Dabei bestehen folgende Zusammenhänge:

¹ DIN ISO 9277: 2003-05 Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren

$$M_{BET} = \frac{C_{BET} - 1}{V_{mono} \cdot C_{BET}} \quad (4.3)$$

$$Y_{BET} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C_{BET}} \quad (4.4)$$

$$\rightarrow V_{mono} = \frac{1}{M_{BET} + Y_{BET}} \quad (4.5)$$

Aus der monomolekularen Belegung V_{mono} kann bei Kenntnis des Belegungsquerschnittes q des Adsorbats ($q_{N_2} = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) und der Avogadro-Konstante ($N_A = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) die Oberfläche S_{BET} berechnet werden:

$$S_{BET} = V_{mono} \cdot N_A \cdot q \quad (4.6)$$

Zur Auswertung der Oberfläche mit dem *BET*-Modell ist nocheinmal daraufhin zu weisen, dass diese Oberflächenbestimmung nach der Definition nicht für mikroporöse Materialien anzuwenden ist. Allerdings ist die Angabe von *BET*-Oberflächenwerten für mikroporöse Aktivkohlenstoffe sehr geläufig und aufgrund dessen wird diese Methode auch in der vorliegenden Arbeit angewandt. Zudem ist zu berücksichtigen, dass sehr hohe Werte von mehr als $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ kritisch hinterfragt werden müssen, da die theoretisch maximale Oberfläche von einer Graphenschicht diesem Wert entspricht [183] und höhere Werte somit praktisch unmöglich sind. Jedoch wurde die Methode immer korrekt auf die Messungen angewendet, so dass auch sehr hohe Werte mit niedrigeren durchaus verglichen werden können. Bereits im Jahr 1985 setzte sich beispielsweise *B. STRAUPE* [184] kritisch mit dieser Methode auseinander.

4.3.3 DAS GURVICH-MODELL

Das Gesamtporenvolumen einer Feststoffprobe kann mit der *GURVICH*-Regel [185] bestimmt werden. Es wird davon ausgegangen, dass alle Poren bei einem hohen Relativdruck von $p/p_0 \geq 0.98$ mit dem flüssigen Adsorptiv gefüllt sind und mit der Dichte des flüssigen Adsorptivs kann so das spezifische Gesamtporenvolumen berechnet werden. Besitzt der Feststoff keine Makroporen, so bildet sich die Isotherme nahezu horizontal über den gesamten Relativdruckbereich aus und damit wäre das Gesamtporenvolumen über diese horizontale Gerade definiert. Allerdings im Falle der Anwesenheit von Makroporen steigt der Adsorptionsast nahe $p/p_0 = 1$ stark an, durch das schlagartige „Volllaufen“ dieser Porenklasse. Das Volumen des adsorbierten Stickstoffs V_{ads} kann in das Volumen des flüssigen Stickstoffs V_{liq} , das sich in den Poren befindet, mit folgender Gleichung umgerechnet werden:

$$V_{liq} = \frac{p_0 \cdot V_{ads} \cdot V_{molar}}{R \cdot T} \quad (4.7)$$

p_0 : Umgebungsluftdruck

V_{molar} : molares Volumen des flüssigen Adsorptivs ($V_{molar, N_2} = 34.69 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$)

R : allgemeine Gaskonstante, $R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ bzw. $R = 0.083 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

T : Raumtemperatur

4.3.4 DIE V-t-METHODE

Die V-t-Methode wird in erster Linie zur Volumenbestimmung von Mikroporen angewendet, wenn im Feststoff sowohl Mikro- als auch Mesoporen vorhanden sind und ist ebenfalls in einer DIN-Norm² beschrieben. Die Bedeckung eines Adsorbens mit dem adsorbierten Film des Messgases erfolgt nie durch eine einheitliche Schichtdicke, aber dennoch mit einem charakteristischen, stark temperaturabhängigen Dichteprofil. Trotzdem wird die Annahme gemacht, dass die mehrlagige Schichtdicke auf den Porenwänden homogen ist, wodurch die sogenannte statistische Dicke t aus der Gasadsorptionsisotherme erhalten wird. Die hierfür notwendigen Daten aus der Messung der Isotherme liegen im ähnlichen Bereich wie für die BET-Methode, allerdings werden noch etwas höhere Relativdruckwerte mit eingeschlossen, für die Erfassung nicht-mikroporöser Probenbereiche. Die Auftragung der Auswertung im V-t-Plot zeigt das Volumen des adsorbierten Messgases gegen die statistische Dicke t des adsorbierten Films. Für die Bestimmung des Mikroporenvolumens mit der V-t-Methode hat man unterschiedliche Methoden zur Auswahl. Die Auswertung kann nach der generell bevorzugten Gleichung für Stickstoffsorption bei 77 K nach DE BOER und LIPPENS erfolgen [186 – 188]:

$$t_{DeBoer} [\text{\AA}] = \left[\frac{13.99}{\log\left(\frac{p_0}{p}\right) + 0.034} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

Eine weitere Möglichkeit ist die Auswertung mit der Carbon-Black-Gleichung (CB) [189], die auch von der **American Society of Testing and Materials (ASTM International)** als Standardmethode³ definiert ist:

$$t_{CB} [\text{\AA}] = 0.88 \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 + 6.45 \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) + 2.98 \quad (4.9)$$

Für die Stickstoffadsorption bei 77 K ist eine weitere allgemein angewendete Alternative die Gleichung nach HALSEY [190]:

² DIN ISO 15901-3: Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption

³ ASTM International D-6556-01 bzw. D-6556-10: Standard Test Method for Carbon Black Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption

$$t_{Halsey} [\text{\AA}] = 3.54 \cdot \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.10)$$

Für andere Adsorbate und/oder Temperaturen existiert ergänzend die verallgemeinerte Form der *HALSEY*-Gleichung:

$$t_{Halsey} [\text{\AA}] = a \cdot \left[\frac{1}{\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (4.11)$$

Für die Stickstoffadsorption bei 77 K kann die Gleichung (4.11) mit den Werten $a = 6.0533$ und $b = 3.0$ in die Gleichung (4.10) überführt werden, andernfalls sind die Faktoren a und b empirisch zu bestimmen. Der verallgemeinerten Form der *HALSEY*-Gleichung liegt die Modellvorstellung zugrunde, dass die kondensierte Phase des Adsorptivs in der Pore die gleiche Dichte aufweist, wie die Flüssigkeit. Im Fall von Stickstoff führt dies oftmals zu verfälschten Ergebnissen und es wird auf alternative Messgase, wie Argon oder Kohlenstoffdioxid, zurückgegriffen.

Abweichungen der experimentell ermittelten Isothermen von den Standardtypen I. – VI. (vgl. *Abbildung 4.6*) führen zu nicht-linearen, sowie positiven als auch negativen Abschnitten des V - t -Plots. Genau diese Abweichungen von den Standardtypen werden für die Bestimmung der Mikroporenoberfläche und des Mikroporenvolumens des Adsorbens genutzt. Ist die experimentell aufgenommene Isotherme identisch mit der Form der Standardisotherme Typ II. für nicht mikroporöse Materialien, dann verläuft der V - t -Plot als Gerade durch den Ursprung.

Die Anfangssteigung des V - t -Plots $\frac{V_{ads}^{Std}}{t}$ entspricht der externen Oberfläche S_{ext} der Probe und lässt sich über folgenden Zusammenhang berechnen:

$$S_{ext} = \frac{V_{ads}^{Std} \cdot 15.49 \cdot 10^{-4}}{t} \quad (4.12)$$

V_{ads}^{Std} entspricht dabei der adsorbierten Gasmenge unter Normalbedingungen ($p = 1.01325 \text{ bar}$; $T = 273.15 \text{ K}$) und der Umrechnungsfaktor von Gas- zu Flüssigkeitsvolumen für Stickstoff beim Siedepunkt von 77.36 K beträgt gemäß der Gleichung (4.7) $15.49 \cdot 10^{-4}$. Da die *BET*-Methode laut DIN-Norm auf den Isothermentyp II. (nicht mikroporös) anwendbar ist,

entspricht die so berechnete externe Oberfläche S_{ext} sehr gut der *BET*-Oberfläche S_{BET} . Bei Materialien mit Isothermen des Typs I. (mikroporös) bildet der V - t -Plot einen Ordinatenabschnitt Y_{V-t} und verläuft nicht durch den Ursprung. Der Wert der adsorbierten Gasmenge, bei dem der V - t -Plot die y -Achse schneidet, entspricht damit dem Mikroporenvolumen. Allerdings wird dazu das gasförmige Adsorptivvolumen in das Flüssigkeitsvolumen umgerechnet. Eine quantitative Bestimmung der Mikroporen mit Stickstoff ist jedoch nur unterhalb einer adsorbierten Schichtdicke t von 0.35 nm möglich, was einem Porendurchmesser von 0.7 nm und damit dem horizontalen diatomaren Molekülquerschnitt von Stickstoff entspricht. Somit ist die Molekülgröße der limitierende Faktor, da nur ein ganzes Stickstoffmolekül adsorbiert werden kann. Für Stickstoff als Adsorptiv lässt sich das Mikroporenvolumen V_{MP} über die Gleichung (4.13) berechnen:

$$V_{MP} = Y_{V-t} \cdot 0.001549 \quad (4.13)$$

Die Mikroporenoberfläche S_{MP} lässt sich somit über die Differenz der vorher bestimmten *BET*-Oberfläche S_{BET} und der externen Oberfläche S_{ext} bestimmen:

$$S_{MP} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}} \quad (4.14)$$

4.3.5 DIE DUBININ-RADUSHKEVICH-METHODE

Die Grundlage für die *Dubinin-Radushkevich-Methode* (DR-Methode) bildet die Potentialtheorie von *POLANYI* [191, 192]. *DUBININ* und *RADUSHKEVICH* postulierten [193], dass ein Teil des adsorbierten Volumens V_{ads} bei verschiedenen Adsorptionspotentialen γ als *Gauß-Funktion* beschrieben werden kann [194]:

$$V_{ads} = V_{MP} \cdot \exp \left[- \left(\frac{A}{\vartheta \cdot E_{ads}} \right)^2 \right] \quad (4.15)$$

$$A = \gamma = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (4.16)$$

A : freie Adsorptionsenergie; in den früheren Arbeiten von *DUBININ* als Adsorptionspotential γ bezeichnet

E_{ads} : charakteristische Adsorptionsenergie

ϑ : Affinitätskoeffizient; Maß eines Adsorbatpaares für ihre relativen Affinitäten zu einer Oberfläche; Annäherung über das Verhältnis des molaren Flüssigkeitsvolumen des Adsorbats und Benzen als Referenzflüssigkeit [195]

Die Gleichung (4.15) kann in eine linearisierte Form überführt werden:

$$\log_{10} V_{ads} = \log_{10} V_{MP} - 2.303 \cdot \left(\frac{R \cdot T}{\vartheta \cdot E_{ads}} \right)^2 \cdot \log_{10} \left(\frac{p_0}{p} \right)^2 \quad (4.17)$$

Vorangegangene Gleichung (4.17) zeigt, dass das Mikroporenvolumen V_{MP} und die Adsorptionsenergie E_{ads} aus dem linearen Fit der Isotherme berechnet werden kann, wenn diese aufgetragen ist als $(\log V_{ads})$ über $\left[\log \left(\frac{p_0}{p} \right) \right]^2$. Der Ordinatenabschnitt der so gefitteten Geraden ergibt $(\log V_{MP})$, während ihre Steigung M_{DR} hilfreich ist für die Berechnung der Adsorptionsenergie E_{ads} :

$$E_{\text{ads}} = \sqrt{\frac{2.303}{M_{DR}}} \cdot \frac{R \cdot T}{\vartheta} \quad (4.18)$$

Der lineare Bereich dieser Auftragungen liegt in einem Bereich des Relativdrucks kleiner als 0.01. Basierend auf empirischen Studien von *DUBININ* und *STOECKLI* [196] kann der charakteristische Mikroporendurchmesser d_{pore} für eine Vielzahl an industriell hergestellten Aktivkohlenstoffe über folgenden Zusammenhang berechnet werden:

$$d_{\text{pore}} = \frac{26 \frac{\text{kJ} \cdot \text{nm}}{\text{mol}}}{E_{\text{ads}}} \quad (4.19)$$

Im Jahr 1960 veröffentlichte *DUBININ* eine weitere Modifikation der *DR*-Methode [197]:

$$\log W_{\text{ads}} = \log W_G - M_{DR} \cdot \left[\log \left(B \cdot \frac{p_0}{p} \right) \right]^2 \quad (4.20)$$

W_{ads} : adsorbiertes Gewicht beim Druck p

W_G : adsorbiertes Gesamtgewicht

M_{DR} : Steigung der Geraden

$$B = \left(\frac{p_c}{p_0} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_c} \right)^2$$

p_c : kritischer Druck des Adsorbats in [mm · Hg]

p_0 : Sättigungsdampfdruck des Adsorbats in [mm · Hg]

T : Adsorptionstemperatur in [K]

T_c : kritische Temperatur des Adsorbats in [K]

4.3.6 DIE DICHTE-FUNKTIONAL-THEORIE UND MONTE-CARLO-SIMULATION

Klassische thermodynamische Theorien, wie die beschriebene *DR*-Methode, ergeben keine realistische Beschreibung des Füllmechanismus der Mikroporen wieder, was zu einer verfälschten Bestimmung der Porengrößen führt. Daher war es nötig, eine realistischere Beschreibung auf molekularer Ebene für den Sorptionsprozess und vor allem für das Phasenverhalten von Flüssigkeiten in sehr kleinen Poren, zu finden. Methoden wie die Dichte-Funktional-Theorie (engl. *density-functional-theory*, **DFT**) [197 – 199] oder die Monte-Carlo-Simulation (**MC**) [200 – 204] bieten hier eine sehr viel exaktere Annäherung für die Analyse der Porenradienverteilung und schließen die Lücke zwischen makroskopischer Annäherung und einer molekularen Betrachtungsweise. Beispielsweise liefern die Nicht-Lokale-Dichte-Funktional-Theorie (engl. *non-local-density-functional-theory*, **NLDFT**) [205 – 208] oder die Großkanonische-Monte-Carlo-Simulation (engl. *grand-canonical-monte-carlo-simulation*, **GCMC**) [209 – 213] eine genaue Beschreibung der lokalen Flüssigkeitsstruktur nahe den Porenwänden. Bestimmt wurden dabei theoretische Adsorptionsisothermen in Modellporen basierend auf den zwischenmolekularen Potenzialen von flüssig-flüssigen und fest-flüssigen Wechselwirkungen. Dies sind im speziellen die Oberflächenspannung und die Dichte des Adsorptivs im flüssigen, wie auch im festen Zustand und berücksichtigt wird auch der Kontaktwinkel zwischen dem Adsorptiv und der Porenwand. Dieser Zusammenhang zwischen den theoretisch bestimmten Isothermen für variierende Porendurchmesser bzw. variierende Drücke bei fester Porengeometrie und den experimentell ermittelten Isothermen kann durch die **Generalisierte Adsorptionsisotherme (GAI)** ausgedrückt werden:

$$N\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N\left(\frac{p}{p_0}, W\right) \cdot f(W) dW \quad (4.21)$$

$N\left(\frac{p}{p_0}\right)$: experimentelle Daten der Adsorptionsisotherme

W : Porendurchmesser

$N\left(\frac{p}{p_0}, W\right)$: Isotherme einer einzelnen Pore mit dem Durchmesser W

$f(W)$: Funktion der Porenradienverteilung

Die **GAI**-Gleichung (4.21) beschreibt die Annahme, dass die gesamte Isotherme $N\left(\frac{p}{p_0}\right)$ aus einer Vielzahl an Isothermen von einzelnen Poren $N\left(\frac{p}{p_0}, W\right)$ besteht, multipliziert mit ihrer

relativen Verteilung $f(W)$ über einen Bereich von Porengrößen. Die Summe theoretischer Isothermen für ein genau definiertes System wird in einem sogenannten Kernel zusammengefasst und über ein numerisches Lösungsverfahren für die *GAI*-Gleichung kann somit die Porenradienverteilung dieses definierten Systems mit Hilfe der experimentellen Isotherme eines nanoporösen Materials berechnet werden [214, 215]. Im Falle von Stickstoff als Adsorptiv kann so der gesamte Messbereich von 0.15 – 25 nm im Hinblick auf die Mikro- und Mesoporenradienverteilung analysiert werden. Da aufgrund der kinetischen Hemmungen des Stickstoffs bei 77 K die Auflösung des Mikroporenbereiches sehr ungenau ist, wird eine bessere Analyse des Porenradiusbereichs zwischen 0.15 – 0.8 nm durch Anwendung eines Kernels (*NLDFT*) auf die CO_2 -Isotherme erreicht. Auch speziell für hoch mikroporöse Kohlenstoffe kann die Dichte-Funktional-Theorie [216 – 220] oder die Monte-Carlo-Simulation [221] sinnvoll angewendet werden. Im Jahre 2006 kam durch die Arbeit von *RAVIKOVITCH* und *NEIMARK* [222] neben der *NLDFT* noch die *QSDFT* (engl. *quenched solid density functional theory*) hinzu. Diese Theorie wurde für die Adsorptionsmodellierung von heterogenen Materialien ausgearbeitet, die extrem zerklüftete, amorphe Porenwände besitzen. Bei der *QSDFT* handelt es sich um eine Dichte-Funktional-Theorie mit mehreren Komponenten, bei der der Feststoff als eine Komponente im Adsorbatsystem angesehen wird. Bei den konventionellen *NLDFT*-Modellen werden strukturlose, graphitische Porenwände angenommen, während bei der *QSDFT* eine Feststoffmodellierung zu Grunde liegt, die die Verteilung der Festkörperatome, sowie auch die Quelle des externen Potentialfeldes miteinbezieht. Damit ermöglicht die *QSDFT* den expliziten Einbezug der Effekte von Oberflächenheterogenitäten, die über einen Rauigkeitsparameter charakterisiert werden und der das Ausmaß an Oberflächenporosität repräsentiert. Die Weiterentwicklung der *NLDFT* in der *QSDFT* für die Argon- und Stickstoffadsorption wurde auch bereits in der Arbeit von *NEIMARK* [223] für verschiedenste mikro- und mesoporöse Kohlenstoffe angewendet.

4.4 PRÄPARATION FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG

Die hergestellten, pulverförmigen Kohlenstoffe mussten für die weiteren elektrochemischen und impedanzspektroskopischen Untersuchungen in eine stabile Form, für die Verwendung als Elektrode, überführt werden. Dazu wurden additive Materialien in Form eines Polymerbinders (*Polyvinylidenfluorid, PVDF*) und eines Rußes verwendet. Der Binder fungiert dabei als „fadenförmiger Klebstoff“ zwischen den Kohlenstoffpartikeln mit einer durchschnittlichen Korngröße unter 30 µm und der hochreine Ruß-Kohlenstoff diente der Steigerung der Leitfähigkeit im Elektrodenmaterial. Die fadenartige Vernetzung der einzelnen Partikel durch einen Polymerbinder innerhalb einer industriell gefertigten Kohlenstoffelektrode ist in *Abbildung 4.9* gezeigt.

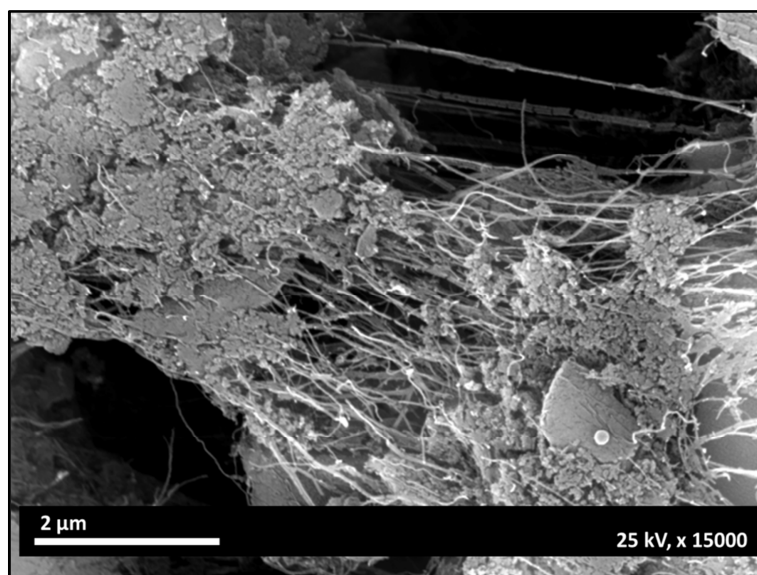


Abbildung 4.9: REM-Bild einer fadenartigen Vernetzung der Kohlenstoffpartikel durch einen Binder bei einer industriell gefertigten Elektrode

Die drei zu Grunde liegenden Materialien wurden mit der Rezeptur von 85 % nanoporösem Kohlenstoff, 10 % Polymerbinder und 5 % Ruß auf einem Uhrglas abgewogen (*Abbildung 4.10*) und anschließend mit trockenem Aceton in einem Achatmörser homogen gemischt, bis das Aceton vollständig verdampft war. Anschließend wurde der Ansatz vollständig in die Mengen der einzelnen Elektrodenmassen abgewogen, die je nach Materialdichte zwischen 8 – 15 mg variierten.

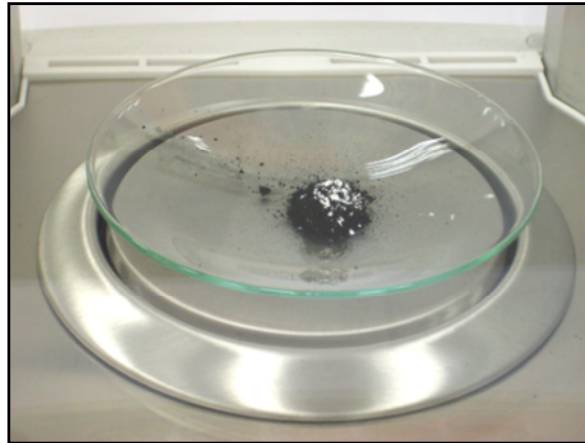


Abbildung 4.10: Die Einwaage von Aktivkohlenstoffpulver, Ruß und PVDF (weiß) auf einem Uhrglas für die Herstellung von Elektrodenpellets für die elektrochemische Charakterisierung

Das abgewogene Materialgemisch für eine Elektrode wurde anschließend in eine Pressform für eine Handpresse mit dem Durchmesser von 10 mm eingefüllt und in die Presse eingespannt. Das Pulver wurde bei einem Flächendruck von 625 MPa (siehe Anhang B, S. 312) eine Minute lang zu einem formstabilen Pellet gepresst. Für die spätere Bestimmung der genauen Materialdichte wurde die Höhe jedes Presslings gemessen, notiert und daraus eine Durchschnittshöhe für alle Pellets einer Mischung bestimmt. Nach der Fertigstellung aller Pellets aus einem Materialansatz, wurden diese in einem Vakuumofen bei 125°C für mindestens 12 Stunden getrocknet. In *Abbildung 4.11 a)* und *b)* sind die verwendete Handpresse und ein fertiges Elektrodenpellet zu sehen.

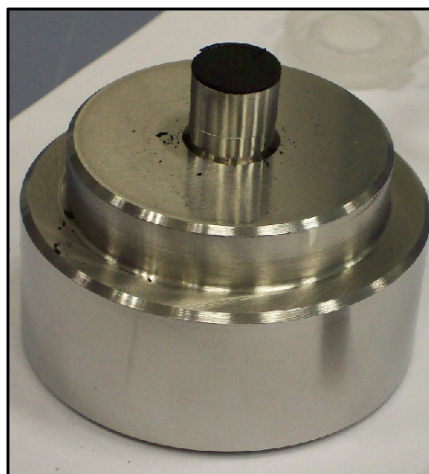


Abbildung 4.11: a) Die verwendete Handpresse der Firma Specac mit eingespannter Pressform und b) ein gepresstes Elektrodenpellet aus der Materialmischung, beim Herauslösen aus der Pressform

Für die Messungen der zyklischen Voltammetrie und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurden die Elektrodenpellets unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox (Glovebox) in symmetrische Testzellen eingebaut (vgl. *Abbildung 4.12 a)*). Für den vollständigen Zusammenbau einer Zelle wurden die folgenden Einzelteile benötigt: der Zellkörper und die Verschraubungen aus *Polypropylen*, zwei Dichtringe aus *Teflon*, zwei Stützringe aus *Polyetheretherketon (PEEK)*, zwei Stabstromkollektoren aus Stahl, Aluminium (organischer Elektrolyt) oder Gold (wässriger Elektrolyt) mit je einem Kabelsteckplatz, zwei Elektrodenpellets, zwei Separatoren aus Glasfasermikrofilter und ca. 1 mL des Elektrolyten. Sollte das Material mit Quasi-Referenzelektrode vermessen werden, so wurden T-Messzellen mit drei Öffnungen verwendet, so dass ein Platindraht exakt in der Mitte des Aufbaus zwischen den beiden Separatoren platziert werden konnte (vgl. *Abbildung 4.12 b)*).

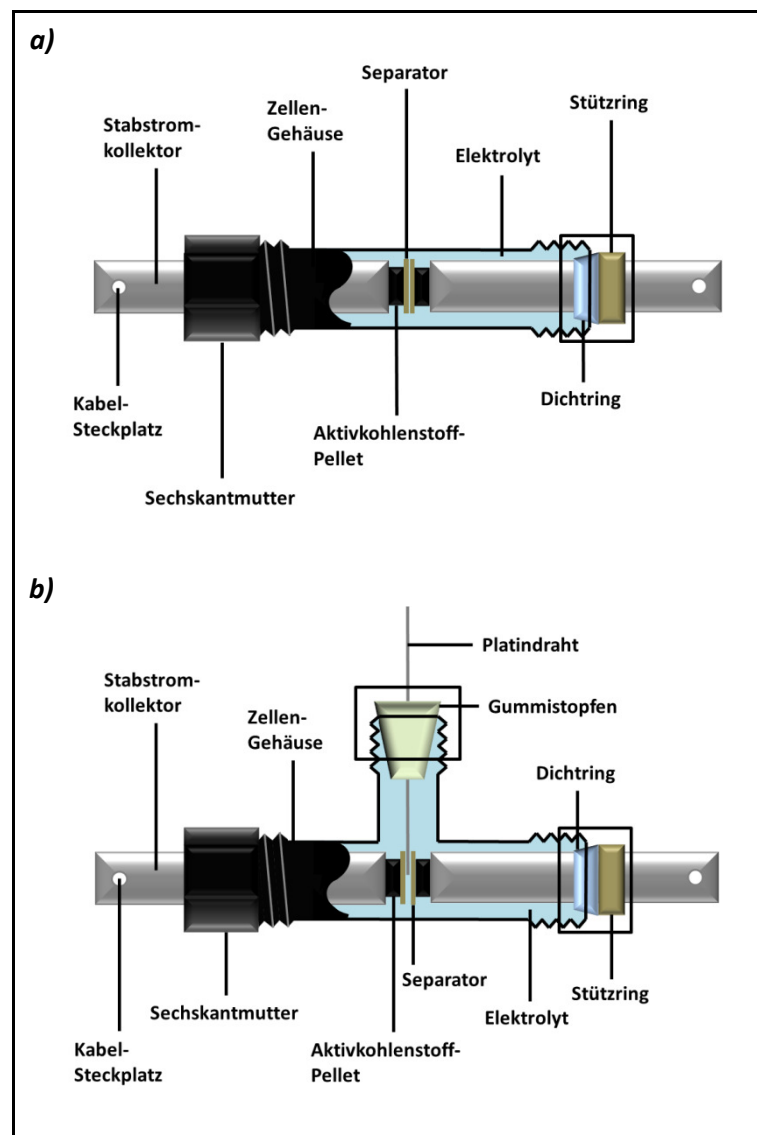


Abbildung 4.12: Schematischer Aufbau einer a) symmetrischen Messzelle und b) T-Messzelle mit Quasi-Referenzelektrode aus Platindraht

4.5 GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMIE

4.5.1 ELEKTROLYTISCHE LEITFÄHIGKEIT

Dissoziieren chemische Verbindungen im festen, flüssigen oder gelösten Zustand zu Ionen, so werden sie als *Elektrolyte* bezeichnet. Das Hauptkennzeichen eines Elektrolyten ist seine elektrische Leitfähigkeit, die auf den Transport von elektrisch geladenen Teilchen zurückzuführen ist. Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen dem Stromtransport und der Wanderung der Ionen im Elektrolyten dargestellt. Die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten sind der Literatur [224, 225] entnommen, in der auch ausführlichere Informationen zu finden sind. Bringt man beispielsweise den Festkörperkristall Natriumchlorid (NaCl) in das Lösungsmittel Wasser ein, dann werden die Anziehungskräfte zwischen den Gitterbausteinen im Kristall stark geschwächt. Nun ist ein sehr viel geringerer Energiebeitrag nötig, um die Gitterbausteine voneinander zu lösen und folglich im Lösungsmittel frei bewegliche, geladene Atome zu bilden. Aufgrund dieser größeren Bewegungsfreiheit der Atome nimmt die Entropie des Systems zu. Die Entropiezunahme ermöglicht die leichte Lösung von Salzen wie NaCl in Wasser. Thermodynamisch ändert sich dabei die *Gibb'sche* Freie Enthalpie G :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.22)$$

Sehr häufig ist die Änderung der *Gibb'schen* Freien Enthalpie ΔG negativ, da ΔH einen kleinen und $T \cdot \Delta S$ einen großen positiven Wert annimmt. Somit setzt sich ΔG aus zwei thermodynamischen Komponenten zusammen. Zum einen aus der Änderung des Wärmegehalts des Systems, der Enthalpieänderung ΔH und zum anderen aus dem Maß für die Änderung der Ordnung des Systems, der Entropieänderung ΔS , die als Produkt mit der Temperatur T in die Gleichung mit eingeht. Chemische Reaktionen können Wärme an die Umgebung abgeben, wobei $\Delta H < 0$ ist, oder sie können Wärme aus der Umgebung aufnehmen, wobei dann $\Delta H > 0$ ist. Entsprechend kann auch der Ordnungsgrad eines Systems durch die chemische Reaktion zunehmen, wobei $\Delta S < 0$ ist, oder aber auch abnehmen, wobei dann $\Delta S > 0$ ist. Läuft eine Reaktion spontan freiwillig ab, so handelt es sich um eine exergonische Reaktion mit $\Delta G < 0$, oder muss der Reaktion Energie zugeführt werden, so handelt es sich um eine endergonische Reaktion mit $\Delta G > 0$. Läuft keine Reaktion ab, so herrscht eine Gleichgewichtssituation mit $\Delta G = 0$.

Das Salz NaCl dissoziiert im Wasser leicht zu *Ionen* (griechisch: *Ion* = „der Wanderer“), aufgrund der Polarität (Dipolcharakter) der Wassermoleküle, die sich an die Ionen anlagern. Dieses Phänomen wird für Wasser als *Hydratation* oder im Allgemeinen als *Solvatation* bezeichnet und ist schematisch für den NaCl-Kristall in der *Abbildung 4.13* dargestellt. Ergänzende Informationen zu dem Phänomen der Solvatation sind in dem Buch „*Ion Solvation*“ von YIZHAK MARCUS [226] zu finden.

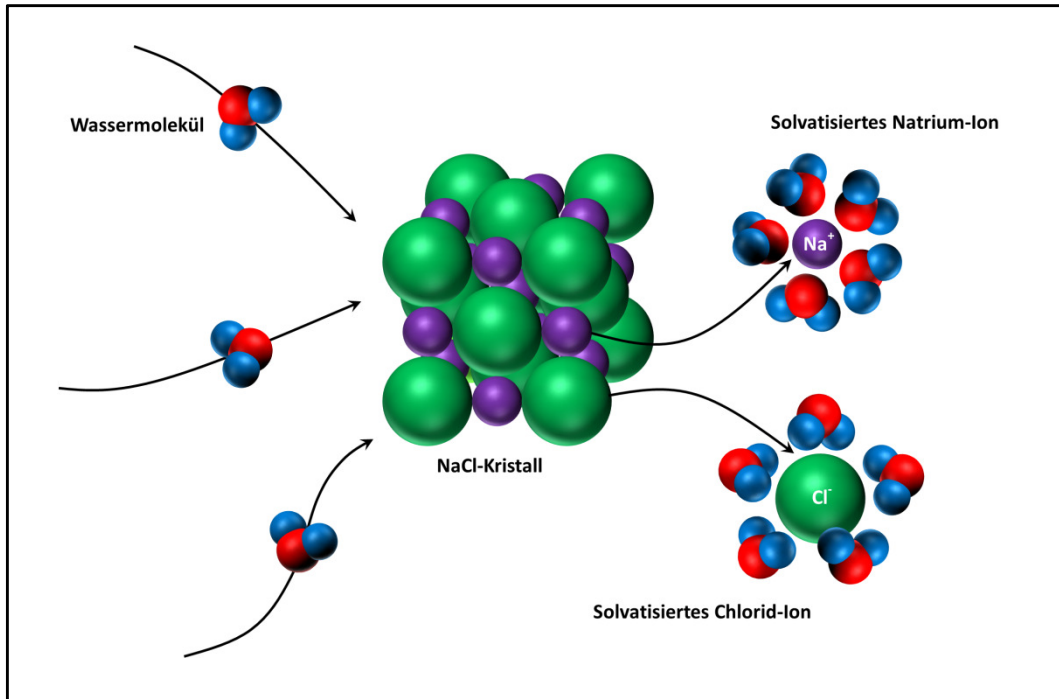


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Ionensolvatation am Beispiel der Lösung eines Natriumchlorid-Kristalls in Wasser; nach der Auflösung des Kristalls sind alle Na^+ - (violett) und Cl^- -Ionen (grün) von Wassermolekülen umgeben (Hydrathülle)

Bei NaCl spricht man von einem sogenannten 1–1-wertigem Elektrolyt, da die beiden entstehenden Ionen Na^+ und Cl^- , jeweils nur eine elektrische Elementarladung (Ladung eines Elektrons: $e_0 = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s}$) tragen. Vergleichsweise bei mehrwertigen Elektrolyten können auch mehr als zwei Ionen pro Elektrolytteilchen entstehen, wodurch die Ionen mehr als eine Elementarladung tragen (die Ionenladung q entspricht $\pm z \cdot e_0$, wobei z eine ganze Zahl für die Ionenwertigkeit ist). Die Absolutzahl der pro Elektrolytteilchen bei dessen Dissoziation freigesetzten positiven oder negativen Ladung wird als Äquivalentzahl n_e bezeichnet ($n_e = z^+ n^+ = z^- n^-$; dabei sind z^+ und z^- die Wertigkeiten der positiv bzw. negativ geladenen Ionen und n^+ und n^- die Zahl der pro Elektrolytteilchen entstehenden geladenen Ionen).

Die Kraft K ionischer Wechselwirkungen in einer Lösung hängt somit von der Größe der Ionenladungen q_1 und q_2 , dem Abstand r zwischen den geladenen Gruppen (Ionenradius) und der Dielektrizitätskonstante ε (vgl. Kapitel 4.6.1) des Lösungsmittels ab, in dem die Wechselwirkungen auftreten:

$$K = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{\varepsilon \cdot r^2} \quad (4.23)$$

Ein elektrischer Strom bedeutet einen Transport von elektrischen Ladungen. Der Transport elektrischer Ladungen kann über Elektronen oder Ionen erfolgen. Die elektrische Stromstärke I ist definiert als die Ladungsmenge Q , die in einem bestimmten Zeitintervall dt transportiert wird:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (4.24)$$

Allerdings lässt sich Strom auch als Stromdichte j angeben, definiert als die Strommenge, die durch einen Leiter mit der Querschnittsfläche A fließt:

$$j = \frac{I}{A} \quad (4.25)$$

Der Transport von Ladungen beginnt mit dem Vorhandensein einer elektrischen Feldkraft, die durch ein elektrisches Feld erzeugt wird. Liegt an Elektroden eine Spannung U an, so herrscht in der Lösung zwischen zwei planparallelen Platten im Abstand d ein Feld E über folgenden Zusammenhang:

$$E = \frac{U}{d} \quad (4.26)$$

Setzt man die Ionen in einem Elektrolyt dem Einfluss dieses elektrischen Feldes E aus, so wirkt auf sie eine Kraft K aus dem Produkt ihrer Ladung $z \cdot e_0$ und dem Feld E :

$$K = z \cdot e_0 \cdot E \quad (4.27)$$

Diese Kraft führt je nach positiver oder negativer Ionenladung zu einer Bewegung in Richtung oder gegen die Richtung des elektrischen Feldes. Diese Bewegung entspricht dem Transport elektrischer Ladung und aufgrund dessen kann elektrischer Strom durch die Elektrolytlösung

fließen. Das heißt, der Stromtransport in einem Elektrolyten beruht auf der Wanderung von solvatisierten Ionen im elektrischen Feld zwischen den Elektroden, wobei die Ionen als Ladungsträger fungieren. Zusätzlich unterliegen die Ionen im Elektrolyt bei ihrer Fortbewegung mit der Geschwindigkeit v einer Bremskraft, die der *Stokes'schen* Reibungskraft K_R entspricht. Diese ist definiert als:

$$K_R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_I \cdot v \quad (4.28)$$

Dabei ist r_I der Radius des solvatisierten Ions und η die Zähigkeit des umgebenden Mediums. Nach einer Anfangsphase der Beschleunigung der Ionen durch das elektrische Feld E stellt sich eine konstante Transportgeschwindigkeit v_{max} ein. Sind elektrische Kraft und Reibungskraft identisch, so wird die Endgeschwindigkeit v_{max} des solvatisierten Ions erreicht, so dass gilt:

$$z \cdot e_0 \cdot E = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_I \cdot v_{max} \quad \rightarrow \quad v_{max} = \frac{z \cdot e_0 \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_I} \quad (4.29)$$

Da die Werte η und E vorgegeben sind, liegt für jede Ionensorte eine charakteristische Transportgeschwindigkeit vor, die unter anderem von der Ladung der Ionen und dem Radius des solvatisierten Ions abhängt. Die Proportionalität zwischen dem wirkenden Feld E und der Wanderungsgeschwindigkeit v kann auch mit der Ionenbeweglichkeit u ausgedrückt werden:

$$v = u \cdot E \quad (4.30)$$

Daraus folgt mit der Gleichung (4.29) für die elektrische Beweglichkeit u der Ionen:

$$u = \frac{z \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_I} \quad (4.31)$$

Die Leitfähigkeit oder der Widerstand der Lösung sind messtechnisch leichter zugänglich, als einige der in Gleichung (4.31) enthaltenen Größen. Der durch den Elektrolyten fließende Strom setzt sich aus der Summe der positiven und negativen Ladungen zusammen, die im Zeitintervall Δt durch eine zur Bewegungsrichtung angeordnete Fläche A wandern. Durch die Querschnittsfläche A können im Zeitintervall Δt nur diejenigen Ionen hindurchtreten, die maximal um die Strecke $v \cdot \Delta t$ von der Fläche A entfernt sind.

Im Folgenden wird ein binärer Elektrolyt betrachtet, der exakt aus einer Sorte Anionen und einer Sorte Kationen besteht. v^+ sei dabei die eingestellte Endgeschwindigkeit und n^+ ist die Zahl der z^+ -fach positiv geladenen Kationen. Analog dazu sind die Größen v^- , n^- und z^- für die Anionen definiert. Damit ergibt sich für den Gesamtstrom aus Kationen und Anionen:

$$I = \frac{dQ^+}{dt} + \frac{dQ^-}{dt} = N_A \cdot A \cdot e_0 \cdot (n^+ z^+ c v^+ + n^- z^- c v^-) \quad (4.32)$$

Die molare Konzentration c des Elektrolyten ist definiert als Quotient aus der Stoffmenge (Zahl der Mole) n_{mol} des gelösten Stoffes und dem Volumen V der Lösung. Unter Berücksichtigung der Ionenbeweglichkeit u und der Gleichung (4.26) ergibt sich für den Gesamtstrom I :

$$I = N_A \cdot A \cdot e_0 \cdot \frac{U}{d} \cdot (n^+ z^+ c u^+ + n^- z^- c u^-) \quad (4.33)$$

Folglich ist für eine Elektrolytlösung der Strom I proportional zum Feld E und damit proportional zu der über den Ionenleiter abfallenden Spannung U :

$$I = G \cdot U \quad (4.34)$$

Die Proportionalitätskonstante G wird als *Leitwert* der Elektrolytlösung bezeichnet. Dieser Leitwert G ist abhängig von den vorhandenen Ionensorten (über z^+ , z^- ; r_I^+ , r_I^-), den Ionenkonzentrationen (c^+ , c^-), der Zähigkeit η des Lösungsmittels, der Temperatur T und den Dimensionen des Ionenleiters (Querschnittsfläche A und Elektrodenabstand d). Der Leitwert eines Ionenleiters trägt die Einheit *Siemens* ($1 \text{ Siemens} = 1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$) und ist der Kehrwert seines elektrischen Widerstandes R :

$$G = \frac{1}{R} \quad (4.35)$$

Neben dem Leitwert G wird für die Beschreibung des elektrischen Verhaltens einer Elektrolytlösung häufig der Begriff der *spezifischen Leitfähigkeit* σ verwendet, die unabhängig von der Geometrie des Aufbaus ist, woraus die Einheit $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bzw. S/cm folgt:

$$\sigma = \frac{d}{A} \cdot G \quad (4.36)$$

Ferner gilt nach dem *Ohm'schen* Gesetz:

$$R = \frac{U}{I} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d}{A} \quad (4.37)$$

Damit erhält man für die elektrische Leitfähigkeit σ :

$$\sigma = N_A \cdot e_0 \cdot c \cdot (n^+ z^+ u^+ + n^- z^- u^-) \quad (4.38)$$

Somit ist die Leitfähigkeit eines Elektrolyten umso höher, je mehr Teilchen einer Ionenart in der Lösung vorhanden sind und je größer ihre elektrische Beweglichkeit und Ladungszahl ist. Zusätzlich ist die elektrolytische Leitfähigkeit unabhängig von der angelegten Feldstärke. Die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung ist von der Stoffmengenkonzentration c der vorhandenen Ionen abhängig und um eine Stoffkonstante zu erhalten bezieht man die spezifische Leitfähigkeit σ auf eine bestimmte Konzentration c . Dieser Zusammenhang wird als molare Leitfähigkeit Λ des Elektrolyten bezeichnet, wobei die Konzentration c als molare Elektrolytkonzentration eingeht:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c} \quad (4.39)$$

Da die sogenannte *Faraday*-Konstante definiert ist als

$$F = N_A \cdot e_0 \quad (4.40)$$

ergibt sich aus der Zusammenfassung der Gleichungen (4.38) und (4.39) folgender Zusammenhang für die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten:

$$\Lambda = F \cdot (n^+ z^+ u^+ + n^- z^- u^-) \quad (4.41)$$

Aus vergleichenden Untersuchungen verschiedenster Elektrolyte entwickelte *Friedrich Kohlrausch* das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen:

$$\Lambda = n^+ \Lambda^+ + n^- \Lambda^- \quad (4.42)$$

Dabei ist n^+ bzw. n^- die Anzahl der Kationen bzw. Anionen pro Mol Elektrolyt und Λ^+ bzw. Λ^- ist die molare Leitfähigkeit der Kationen bzw. Anionen. Somit addieren sich die Leitfähigkeitsanteile der Kationen und Anionen zur Gesamtleitfähigkeit. Die Größe

$$\Lambda^+ = F \cdot z^+ \cdot u^+ \quad (4.43)$$

wird als molare Leitfähigkeit des Kations und die Größe

$$\Lambda^- = F \cdot z^- \cdot u^- \quad (4.44)$$

als molare Leitfähigkeit des Anions bezeichnet.

4.5.2 KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROLYTLEITFÄHIGKEIT

Literaturdaten zur Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Elektrolyten zeigen, dass mit zunehmender Konzentration die Leitfähigkeit bis zu einem Maximum zunimmt und dann rasch wieder abfällt. Wäre die Beweglichkeit der Ionen konzentrationsunabhängig, so sollte gemäß der Gleichung (4.38) die Leitfähigkeit proportional mit der Konzentration zunehmen und eine durch den Nullpunkt verlaufende Gerade zeigen. In *Abbildung 4.14* sind für verschiedene wässrige Elektrolytlösungen die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Zunächst steigt die spezifische Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration, allerdings langsamer als es einer Linearität entsprechen würde. In den meisten Fällen geht die Leitfähigkeit durch ein Maximum, um anschließend wieder auf kleinere Werte abzufallen. Dies kann bei den hohen Konzentrationen auf die gegenseitige Behinderung der Ionen oder auf eine unvollständige Dissoziation zurückgeführt werden.

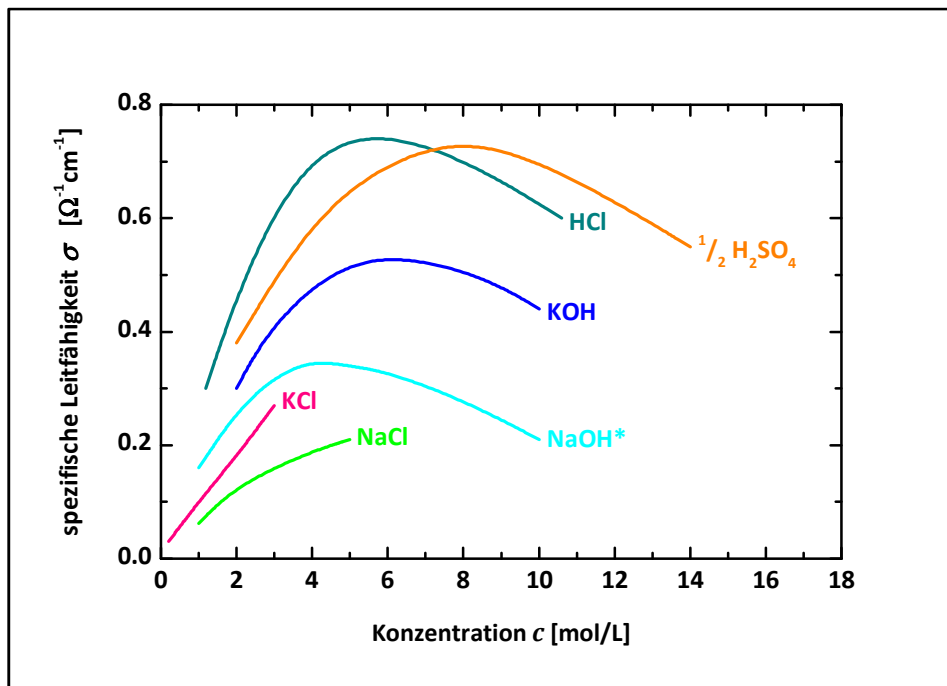


Abbildung 4.14: Spezifische Leitfähigkeit wässriger Elektrolytlösungen als Funktion der Konzentration bei 291 K (* bei 288 K) [227]

Ein weiterer Grund, warum die spezifische Leitfähigkeit bei sehr hohen Konzentrationen deutlich abfällt, ist die Bildung von *Assoziaten*. Aufgrund starker *Coulombkräfte*, die bei sehr kleinen Ionenabständen wirksam werden, lagern sich dabei entgegengesetzt geladene Ionen zusammen. Damit wirken diese Assoziate nach außen als Neutralteilchen und liefern keinen Beitrag mehr zur Leitfähigkeit.

Bei manchen Elektrolyten kann es vorkommen, dass die Anzahl der Ladungsträger nicht proportional zur Konzentration oder die Leitfähigkeit nicht proportional zur Anzahl der vorhanden Ionen des Elektrolyten ist. Aufgrund dieses Verhaltens unterscheidet man zwischen starken und schwachen Elektrolyten. Starke Elektrolyte zeigen bei hoher Konzentration nur eine geringe Abnahme ihrer molaren Leitfähigkeit, wie beispielsweise NaCl oder KCl. Dagegen zeigen schwache Elektrolyte, wie beispielsweise die Essigsäure (CH_3COOH) bereits bei sehr geringen Konzentrationen einen starken Abfall ihrer molaren Leitfähigkeit. Auf empirischem Weg fand *Kohlrausch* auch ein Gesetz für diese Konzentrationsabhängigkeiten, das nach ihm als *Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz* benannt wurde [228]:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c} \quad (4.45)$$

Dabei steht Λ_c für die molare Leitfähigkeit bei der Konzentration c , k ist eine stoffspezifische Konstante und Kohlrausch fand heraus, dass die molare Leitfähigkeit mit erhöhter Verdünnung einer für den Elektrolyten typischen Grenzleitfähigkeit Λ_0 zustrebt. Analog zur Gleichung (4.42) setzt sich die Grenzleitfähigkeit Λ_0 eines Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung additiv aus den beiden Grenzleitfähigkeiten der vorhandenen Ionen zusammen, wobei Λ_0^+ und Λ_0^- der molaren Grenzleitfähigkeit des Kations bzw. Anions entsprechen:

$$\Lambda_0 = n^+ \Lambda_0^+ + n^- \Lambda_0^- \quad (4.46)$$

4.5.3 ORGANISCHE UND WÄSSRIGE ELEKTROLYTE

Für die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten nanoporösen Kohlenstoffpulver kamen zwei unterschiedliche Arten von Elektrolyten zum Einsatz. Unterschieden wird zwischen wässrigen und nicht-wässrigen Lösungsmitteln, wobei hier der wesentliche Unterschied im Potentialbereich für die elektrochemischen Untersuchungen liegt. Der Arbeitsbereich von wässrigen Elektrolytsystemen ist auf die Zersetzungsspannung von Wasser begrenzt, die für basische Systeme bei 0.4 V, für saure Systeme bei 1.2 V und für neutrale Systeme bei 0.8 V liegt [229]. Dagegen weisen nicht-wässrige Lösungsmittel meist eine sehr viel höhere Zersetzungsspannung auf und ermöglichen somit einen breiteren Spannungsbereich.

Als starker wässriger Elektrolyt kam Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$) und als schwacher wässriger Elektrolyt kam Kalilauge ($\text{KOH} / \text{H}_2\text{O}$) zur Anwendung. Schwefelsäure dissoziiert zu H_3O^+ und SO_4^{2-} und besitzt eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 0.366 \text{ S/cm}$ bei der Konzentration von 1 mol/L bzw. $\sigma = 0.739 \text{ S/cm}$ bei der Konzentration von 3.5 mol/L, jeweils für die Temperatur von 18°C. Kalilauge dissoziiert zu K^+ und OH^- und besitzt eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 0.184 \text{ S/cm}$ bei der Konzentration von 1 mol/L, ebenfalls bei einer Temperatur von 18°C [224]. Vergleichsweise hätte Wasser ohne die Zugabe von Säuren oder Basen bei einer Temperatur von 25°C nur eine sehr geringe Leitfähigkeit von $\sigma = 6 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$, mit einer Dichte von $\rho = 0.9970 \text{ g/cm}^3$ [230].

Als einziger nicht-wässriger Elektrolyt wurde Tetraethylammoniumtetrafluorborat ($((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N})\text{BF}_4$ bzw. „TEABF₄“) im organischen Lösungsmittel Acetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ bzw. „AN“) mit einer Konzentration von 1.0 mol/L (kurz: 1M) verwendet. Bei einer leicht höheren Konzentration von 1.5 mol/L besitzt dieser Elektrolyt eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma = 0.055 \text{ S/cm}$ [231]. Auch hier hätte das reine Lösungsmittel AN ohne das Leitsalz TEABF₄ bei einer Temperatur von 25°C nahezu keine Leitfähigkeit von $\sigma = 6 \cdot 10^{-10} \text{ S/cm}$, mit einer Dichte von $\rho = 0.7765 \text{ g/cm}^3$ [230]. Aber der ganzheitliche Elektrolyt 1M TEABF₄/AN ermöglicht Arbeitsbereiche bis zu einer Ladungsspannung von 3.0 V. In dem ebenfalls für das Leitsalz TEABF₄ möglichen Lösungsmittel **Propylencarbonat (PC)** sind sogar Ladungsspannungen von bis zu 4.0 V bei einer Konzentration zwischen 0.5 – 1.0 mol/L möglich [232]. Tetraethylammoniumtetrafluorborat dissoziiert in einem organischen Lösungsmittel zu dem Kation Tetraethylammonium mit einer positiven Ladung (TEA^+) und dem Anion Tetrafluorborat mit einer negativen Ladung (BF_4^-).

Die entgegengesetzt geladenen Ionen sind als idealisierte, chemische 3D-Molekülmodelle in der *Abbildung 4.15* dargestellt. Dabei zeigen die Teilabbildungen *a)* und *b)* das Kation und Anion mit Solvatmolekülen des Acetonitrils und *c)* und *d)* zeigen das Kation und Anion ohne Solvathülle. Dabei besitzt das Kation TEA^+ mit Solvathülle einen Durchmesser von 1.30 nm und ohne Solvathülle einen Durchmesser von 0.67 nm. Dagegen besitzt das Anion BF_4^- mit Solvathülle einen Durchmesser von 1.16 nm und ohne Solvathülle einen Durchmesser von 0.48 nm [69]. Vergleichsweise sehr viel geringere Werte für den solvatisierten Ionendurchmesser liegen zum Beispiel bei dem Kation K^+ in Wasser vor, da es sich nur um ein Atom handelt. Da folglich auf Grund ihrer Größe sehr viel mehr Ionen eines wässrigen Elektrolyts in der porösen Kohlenstoffelektrode Platz finden, sind auch die spezifischen Kapazitätswerte ungefähr

doppelt so hoch, wie in organischen Elektrolyten [69, 233]. Ergänzend zeigen MYSYK *et al.* [71] über die Ionendimensionen des Elektrolyten den sehr interessanten Weg der Berechnung der theoretisch möglichen Kapazität, die dann mit den experimentell ermittelten Werten verglichen werden kann.

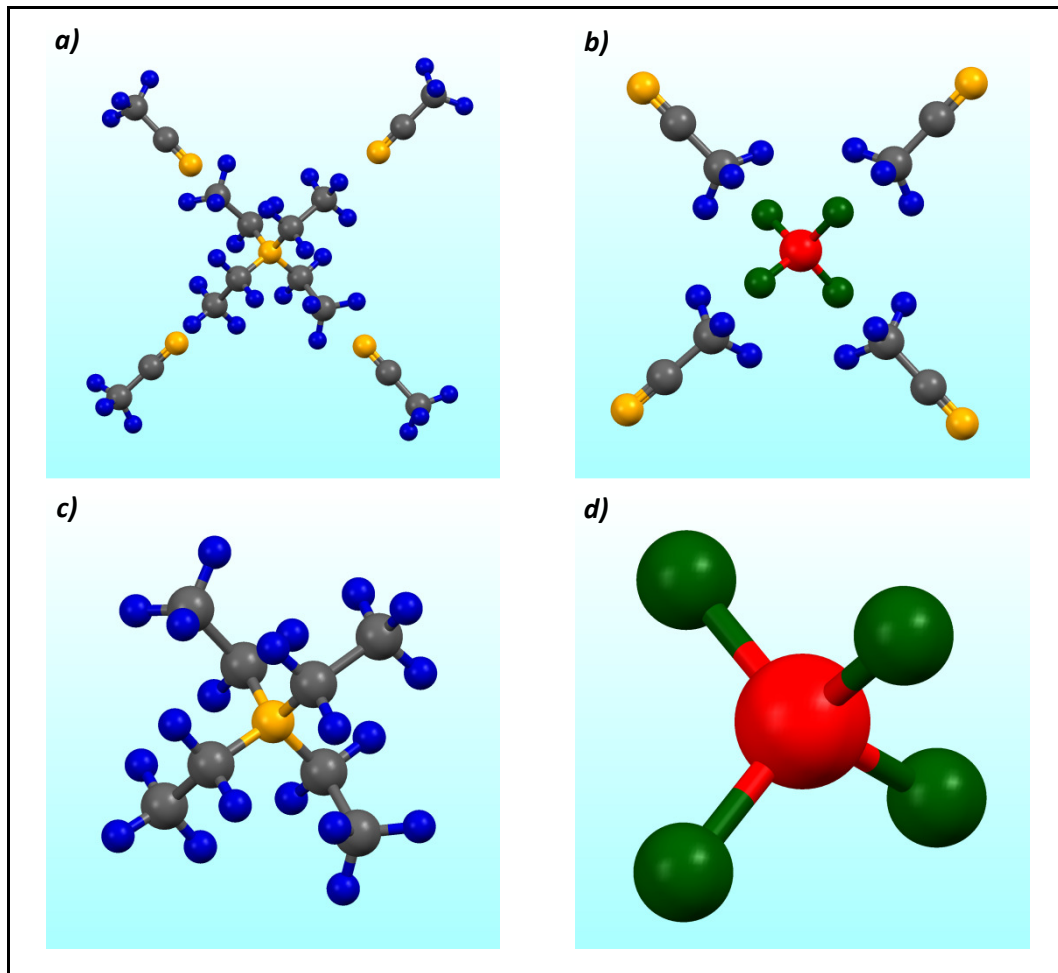


Abbildung 4.15: Schematische 3D-Molekülmodelle: a) Tetraethylammonium-Kation mit Acetonitril-Moleküle als Solvathülle, b) Tetrafluorborat-Anion mit Acetonitril-Moleküle als Solvathülle, c) Tetraethylammonium-Kation ohne Solvathülle, d) Tetrafluorborat-Anion ohne Solvathülle

4.5.4 ELEKTROLYTISCHE DOPPELSCHICHT

MODELL DER STARREN ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT (NACH HELMHOLTZ)

Befindet sich eine Elektrode im aufgeladenen Zustand, so werden sich die entgegengesetzt geladenen, im Überschuss befindlichen Elektrolytionen, der hoch-nanoporösen Kohlenstoffoberfläche so weit wie möglich annähern. Dadurch bildet sich in zwei zueinander parallelen Schichten eine Ausrichtung der Raumladungen. Die elektrodenseitige Schicht entsteht unmittelbar an der Elektrodenoberfläche und auf der Elektrolytseite entsteht die Schicht durch die Ladungsschwerpunkte der solvatisierten oder unsolvatisierten Überschuss-Ionen. Folglich kann der Schichtebenenabstand einem halben Durchmesser der solvatisierten oder unsolvatisierten Elektrolytionen zugeordnet werden (vgl. *Abbildung 4.16*). Nach HELMHOLTZ [234] wird dieses einfache Modell als „starre“ elektrolytische Doppelschicht bezeichnet und kann mit einem klassischen Plattenkondensator verglichen werden. Als äußere *Helmholtz*-Fläche wird dabei die durch die Ladungsschwerpunkte der Elektrolytionen gebildete Schicht bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Raumladungsdichte und dem Potential kann mit Hilfe der *Poisson'schen Gleichung* beschrieben werden und führt zu einem linearen Potentialübergang zwischen der Elektrode und der äußeren *Helmholtz*-Fläche. Allerdings ist dieses Modell der starren elektrolytischen Doppelschicht unrealistisch, da es die tatsächlich vor der Elektrode herrschende Raumladungsverteilung nur unvollständig beschreibt.

MODELL DER DIFFUSEN ELEKTROLYTISCHEN DOPPELSCHICHT (NACH GOUY-CHAPMAN, STERN UND GRAHAME)

Die Arbeiten von GOUY und CHAPMAN [235, 236] beziehen die Wärmebewegung mit ein, der die Ionen unterworfen sind und postulieren einen nicht linearen Potentialverlauf. Diese Berücksichtigung führt zu einer mit zunehmendem Abstand von der Elektrodenfläche schwächer werdende Ionen-bedingte Raumladung, die als diffuse elektrolytische Doppelschicht bezeichnet wird. Im Jahr 1924 brachte STERN [237] erneut den Aspekt der starren Doppelschicht nach *Helmholtz* wieder mit ein. Für das Modell der diffusen Doppelschicht kann die Verteilung der Raumladung mit Hilfe der *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* bestimmt werden. Damit ist der Potentialverlauf innerhalb der starren Doppelschicht linear und im Anschluss innerhalb der diffusen Doppelschicht exponentiell abfallend. Die sich dabei ergebende Potentialdifferenz zwischen der äußeren *Helmholtz*-Fläche und der diffusen Doppelschicht, wird auch als *Zeta-Potential* bezeichnet. Die Dicke der diffusen Doppelschicht hängt unmittelbar von der Konzentration des Elektrolyten und damit von der vorhandenen Anzahl an Ionen ab. Allerdings sinkt bereits ab Konzentrationen von 0.1 mol/L die Dicke der diffusen Doppelschicht auf die Dicke der starren Doppelschicht ab und bei höheren Konzentrationen kann die gesamte Doppelschicht in Näherung als eine starre elektrolytische Doppelschicht betrachtet werden [224]. Des Weiteren wurden die Modelle nach HELMHOLTZ, GOUY-CHAPMAN und STERN im Jahr 1947 durch die Ausführungen von GRAHAME [238] detaillierter beleuchtet. Er definierte nun eine innere und äußere *Helmholtz*-Schicht. Dabei bilden in wässrigen Elektrolyten, die direkt an der Elektrodenoberfläche adsorbierten Wassermoleküle und die

adsorbierten Ionen, die innere Schicht und die adsorbierten Gegenionen, die sich an der auf der Elektrode liegenden Lösungsmittelschicht anlagern, die äußere Schicht. In einer späteren Arbeit von MOTT und WATTS-TOBIN [239] wird ergänzend die Potential- und Feldabhängigkeit der Lösungsmitteldipole der inneren *Helmholtz*-Schicht, sowie die Adsorption der Elektrolytionen erläutert. Im Jahr 1963 formulierten O'MARA BOCKRIS, DEVANATHAN und MÜLLER [240] das auch heute noch allgemein akzeptierte Modell der unterschiedlichen Speicherprinzipien in elektrischen Doppelschichten. Das nach den Autoren benannte „BDM-Modell“ bezieht vor allem die Redoxreaktionen als Grundlage der Pseudokapazität in die Doppelschichtkondensatoren mit ein. Des Weiteren wurden die Modelle der elektrolytischen Doppelschicht auch durch das sogenannte *Jellium-Modell* von LANG und KOHN [241] ergänzt, wobei es sich um eine Beschreibung der Elektronenverteilung im ableitenden Metall der Elektrode und des wahrscheinlichen Tunnelns der Elektronen in den Elektrolyten handelt.

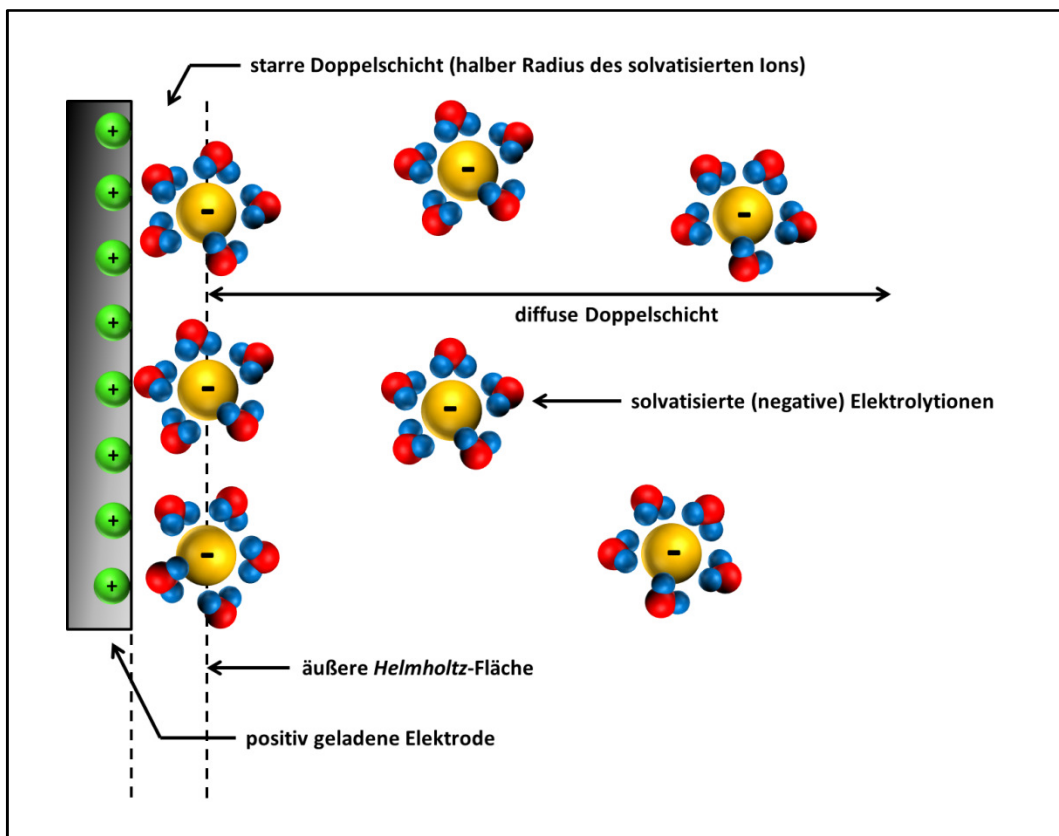


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung der starren elektrolytischen Doppelschicht nach Helmholtz und der diffusen elektrolytischen Doppelschicht nach Gouy-Chapman, Stern und Grahame für einen wässrigen Elektrolyt an einer Anode

4.5.5 DREIECKSPANNUNGSMETHODE – ZYKLISCHE VOLTAMMETRIE

Zur Charakterisierung eines Systems werden in der Elektrochemie häufig sogenannte stationäre Messmethoden angewendet. Dabei wird eine der elektrochemischen Messgrößen, wie Strom, Potential oder Elektrolytkonzentration, als unabhängige Variable konstant gehalten, während eine andere Größe in Abhängigkeit davon gemessen wird. Erfolgt nun die plötzliche Änderung eines Parameters, so benötigt das elektrochemische System eine gewisse Zeit, um einen neuen stationären Zustand zu erreichen. Oft erfolgt die Anpassung so schnell, dass bei langsamer Änderung die Anpassung sofort erfolgt. Für den Augenblick der Beobachtung scheinen stationäre Verhältnisse zu herrschen. Messmethoden, bei denen diese Besonderheit auftritt, werden nicht mehr als stationäre, sondern als quasistationäre Methoden bezeichnet. Als wichtigster Vertreter der Gruppe quasistationärer Messmethoden ist die *zyklische Voltammetrie* zu nennen. Diese Methodik ermöglichte unter anderem die elektrochemische Charakterisierung der *EDLC*-Testzellen. Die besonderen Merkmale dieses Messverfahrens sind dabei die Vorgabe eines dreieckförmigen Potential-Zeit-Verlaufs an der Arbeitselektrode und die Aufzeichnung des daraus resultierenden Stroms. Die Änderung des Potentials zwischen einem kathodischen Grenzpotential U_k und einem anodischen Grenzpotential U_a erfolgt mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit $v = \frac{dU}{dt}$. Zwischen diesen Grenzen wird nun das Potential mehrfach in abwechselnder Richtung verändert, so dass der in *Abbildung 4.17* zu sehende Verlauf entsteht und aufgrund dessen die Methode auch als *Dreieckspannungsmethode* bezeichnet wird.

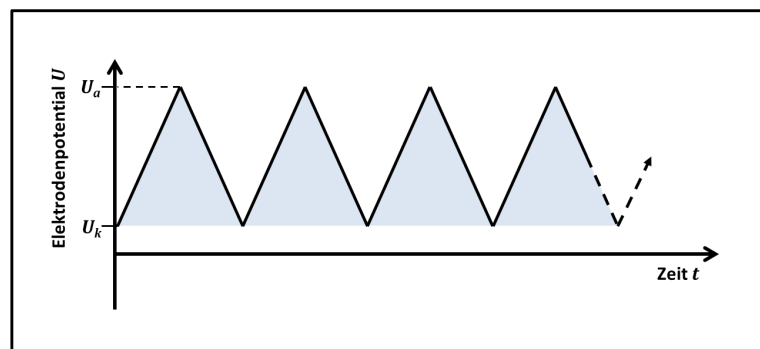


Abbildung 4.17: Schematischer Potentialverlauf in Abhängigkeit der Zeit an der Messelektrode bei der elektrochemischen Dreieckspannungsmethode

Unterschieden werden kapazitive und *Faraday'sche* Ströme, die durch die Elektrode fließen. Bei elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren, basierend auf der reinen Adsorption von Elektrolytionen, sollten idealerweise nur kapazitive Ströme zum Umladen der elektrolytischen Doppelschicht auftreten. Diese sind auch nur von der Vorschubgeschwindigkeit v abhängig oder konstant. In Einzelfällen können zusätzlich *Faraday'sche* Ströme detektiert werden, die auf chemische Reaktionen im System zurückzuführen sind. In *Abbildung 4.18* ist schematisch

der Stromverlauf bei sich zyklisch ändernder Spannung für einen Superkondensator dargestellt. Laufen während der Messung Redoxreaktionen im Superkondensator ab, so wird im Stromverlauf ein pseudokapazitiver Anteil sichtbar. Dabei weicht der Verlauf stark von der idealen Form eines Parallelogramms ab. Im Vergleich dazu ist ebenfalls der Verlauf eines idealen Kondensators gezeigt, der die Form eines Rechteckes zeigt.

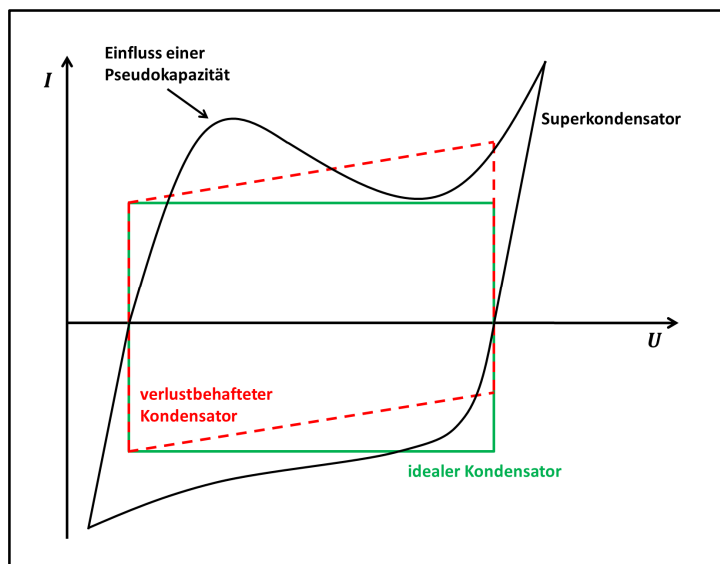


Abbildung 4.18: Schematischer Stromverlauf aus der zyklischen Voltammetrie für Superkondensatoren mit pseudokapazitivem Anteil im Vergleich zum Verlauf bei klassischen Kondensatoren

Die Durchführung der zyklischen Voltammetrie für jedes hergestellte und präparierte Aktivkohlenstoffmaterial (vgl. Kapitel 4.4) wurde mit einem vollautomatisierten Messgerät der Firma *MACCOR* [242] realisiert, deren Messtechnik ausschließlich auf Batteriesysteme spezialisiert ist. Der erste Schritt einer *Konditionierung* diente dabei der Hinführung des nanoporösen Kohlenstoffs an seine zukünftige Funktionsweise. Durch Lade- und Entladevorgänge werden die Elektrolytionen durch entsprechende Vorschubgeschwindigkeiten des Potentials bis in die verwinkeltesten Porenkanäle gedrückt, um das System daran zu gewöhnen, als elektrochemischer Doppelschichtkondensator zu arbeiten. Ein sehr hohes Maß an elektrostatischer Anlagerung der Ionen an der hochporösen Kohlenstoffelektrodenoberfläche war dadurch sehr viel eher gewährleistet, als ohne die Durchführung dieser vorangestellten Messroutine vor dem eigentlichen Messprogramm. Diese Konditionierung wurde bei Verwendung eines organischen Elektrolyts bis zu einem Potential von 2.0 V und bei einem wässrigen Elektrolyt bis zu 0.8 V (vgl. Kapitel 4.5.3) durchgeführt, wobei das System den resultierenden Antwortstrom ohne jegliche Reglementierungen detektierte. Die angelegten Vorschubgeschwindigkeiten des Potentials waren 1, 2, 5, 10, 20, 50 und 100 mV/s. In *Abbildung 4.19* ist exemplarisch die Darstellung der Messdaten eines hochporösen Kohlenstoffs im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN, als Kapazitäts-Spannungs-Diagramm (CV-Diagramm), gezeigt.

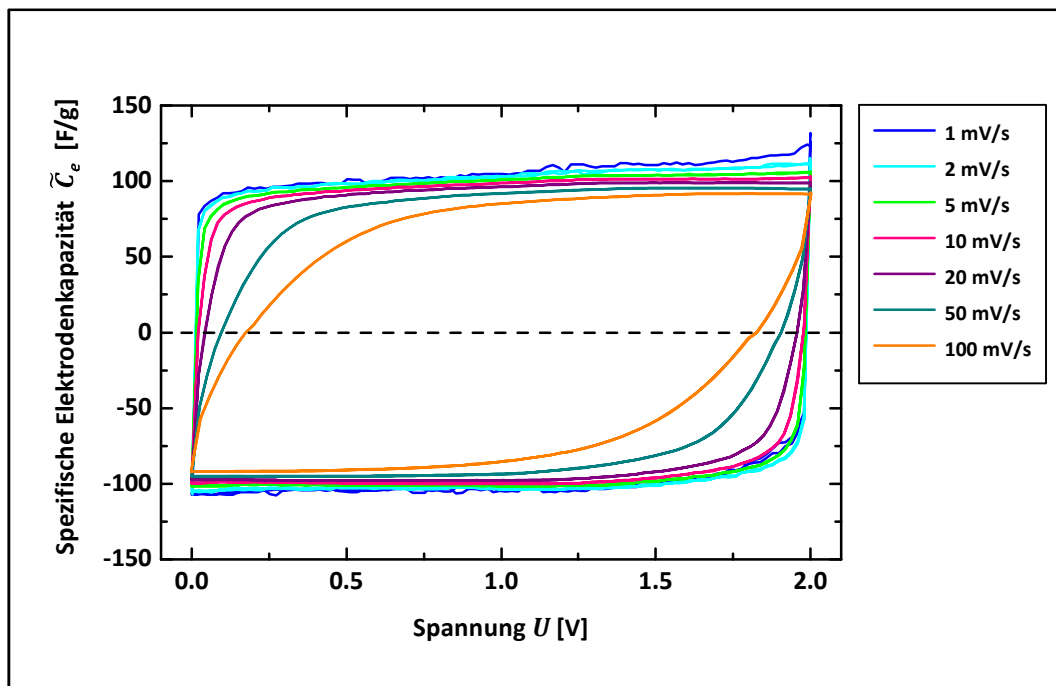


Abbildung 4.19: Exemplarisches Kapazitäts-Spannungs-Diagramm mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des Potentials aus der Konditionierung eines hochporösen Aktivkohlenstoffs im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN

Im Anschluss an die Konditionierung folgte die eigentliche Messroutine, eine Kombination aus zyklischer Voltammetrie und galvanostatischem Zyklisieren. Das galvanostatische Zyklisieren entspricht ebenfalls der Dreieckspannungsmethode, allerdings sind hier zum vorgegebenen Potential im Unterschied zur zyklischen Voltammetrie, auch die Strombelastungen pro Masseneinheit, dem System aufgetroxyert. Für den organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN wurden immer vier Spannungsfenster bis 2.3, 2.5, 2.7 und 3.0 V durchlaufen und für die wässrigen Elektrolyte nur ein Spannungsfenster bis 0.8 V, beziehungsweise maximal drei bis 0.8, 1.2 und 1.4 V. Innerhalb eines Potentialfensters wurde eine zyklische Voltammetrie mit 10 mV/s dreimal durchgeführt und anschließend folgte das galvanostatische Zyklisieren bei unterschiedlichen Strombelastungen von 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7000, 10.000, 20.000 und 30.000 mA/g, ebenfalls je dreimal. Diese Kombination aus zyklischer Voltammetrie und galvanostatischem Zyklisieren wurden in dieser Form für jedes Spannungsfenster wiederholt, so dass sich in Summe 33 Lade- und Entladezyklen ergaben. Die Auftragung des Potentialverlaufs in Abhängigkeit der Zeit aus der Kombination der zyklischen Voltammetrie und dem galvanostatischen Zyklisieren ist exemplarisch in *Abbildung 4.20* für ein hochporöses Kohlenstoffmaterial im Elektrolyt 1M TEABF₄/AN dargestellt. Deutlich erkennbar ist die zeitliche Verkürzung eines Lade- und Entladezyklus mit zunehmender Strombelastung.

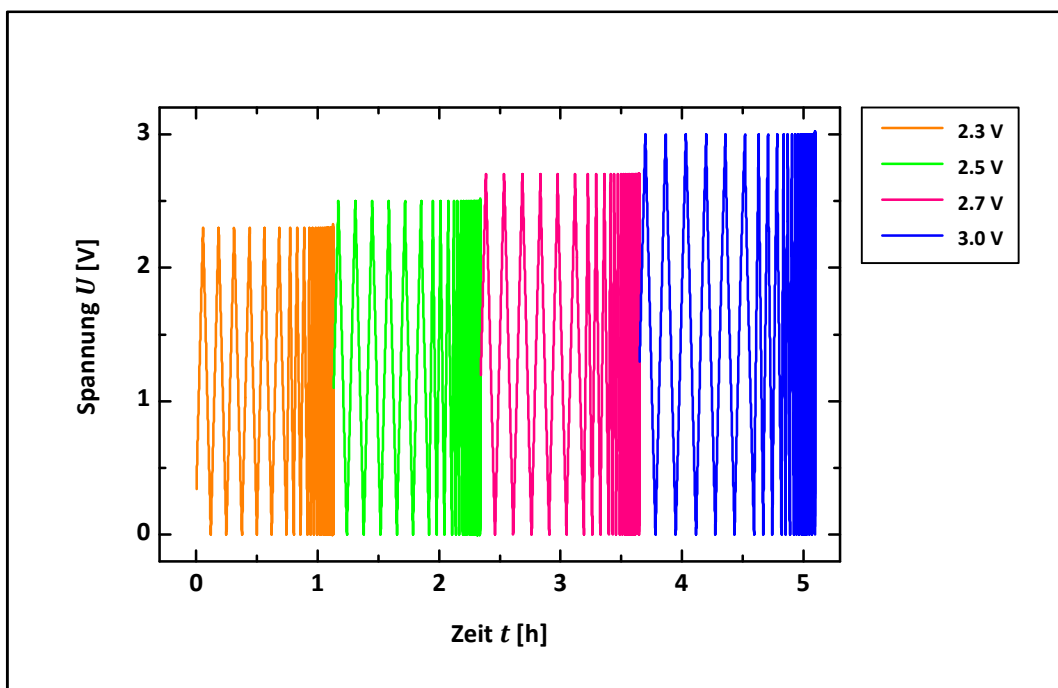


Abbildung 4.20: Exemplarisches Spannungs-Zeit-Diagramm aus der Kombination von zyklischer Voltammetrie und galvanostatischem Zyklisieren mit den vier unterschiedlichen Potentialen für einen hochporösen Aktivkohlenstoff im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN

Der elektrochemische Doppelschichtkondensator ist bekanntlich kein klassischer Energiespeicher wie Batterien, sondern die Materialentwicklung zielt auf maximal mögliche Leistungen ab, die aufgrund von Gleichung (2.9) direkt proportional zu den erreichten Energien sind. Von großem Interesse sind daher die Energie- und Leistungswerte, die sich aus einem entwickelten Material generieren lassen. Aus den Messdaten der zyklischen Voltammetrie und dem galvanostatischen Zyklisieren lassen sich nach den Gleichungen (2.8) und (2.9) die Werte der spezifischen Elektrodenenergie und spezifischen Elektrodenleistung für ein Aktivkohlenstoffmaterial berechnen. Die graphische Auftragung der Werte meistens als Energie pro Masseneinheit über die Leistung pro Masseneinheit wird als *Ragone*-Diagramm bezeichnet und wird beispielsweise von *CHRISTEN* und *CARLEN* [243] oder auch von *PELL* und *CONWAY* [244] detailliert beschrieben. Ein exemplarisches *Ragone*-Diagramm aus Messdaten für einen hochporösen Kohlenstoff im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN ist in *Abbildung 4.21* zu sehen. Die ebenfalls aufgetragenen charakteristischen Zeiten für das Lade- und Entladeverhalten ergeben sich aus dem Verhältnis von Energie zu Leistung. Das Verhalten für ein optimales Superkondensatormaterial wäre ein rechteckiger Verlauf, so dass bei hoher Leistung ebenfalls eine hohe Energie verfügbar ist. Hinzu kommt die zu berücksichtigende Spannungsabhängigkeit der Werte, um korrekte Angaben über ein Material im Hinblick auf die Anwendung zu machen.

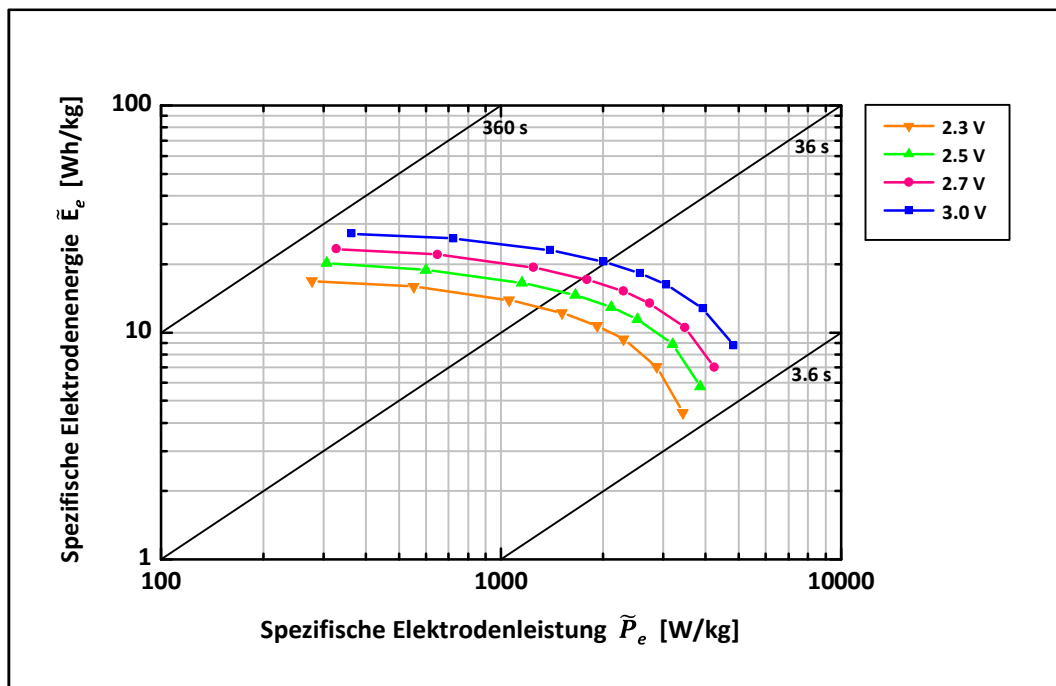


Abbildung 4.21: Exemplarisches Ragone-Diagramm aus dem galvanostatischen Zyklisieren bei den vier unterschiedlichen Spannungen von 2.3, 2.5, 2.7 und 3.0 V für einen Aktivkohlenstoff im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN

4.6 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Die *dielektrische Spektroskopie* oder auch *Impedanzspektroskopie* genannt, dient der Erfassung dielektrischer Eigenschaften eines Materials oder Systems. Diese Charakterisierungsmethode wird bei zahlreichen Problemstellungen der Elektrochemie angewendet, beispielsweise bei Korrosionsuntersuchungen, der Alterung von elektrochemischen Sensoren, Beschichtungsprüfungen, der Vermessung von porösen Strukturen und vor allem auch zur Untersuchung von Batterien und ähnlichen Systemen. Dabei wird dem elektrochemischen Gesamtsystem ein Wechselstrom in einem definierten Frequenzbereich auferlegt, wodurch *Ohm'sche* Widerstände und Wechselstromwiderstände auftreten. Das Antwortverhalten in Form von Widerständen kommt aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem externen elektrischen Feld und dem Dipolmoment des untersuchten Systems zu Stande. Erstere sind dabei nicht frequenzabhängig (z.B. Elektrolytwiderstände) und die zu untersuchende Impedanz ist ein frequenzabhängiger Wechselstromwiderstand. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass die Wechselspannung mit einer kleinen Amplitude (z.B. 100 mV) um das Ruhepotenzial oder um einen Gleichspannungs-Arbeitspunkt oszilliert. Für die Durchführung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurden zwei Geräte des Herstellers *AMETEK/SOLARTRON* [245] verwendet, wobei es sich um einen Frequenz-Analysator (Gerät *SI 1260*) und einen Potentiostat/Galvanostat (Gerät *SI 1287*) handelte. Mit der Kombination dieser beiden Geräte konnten die Impedanz-Messungen im Wechselstrombereich an den *EDLC*-Testzellen durchgeführt werden.

4.6.1 DIELEKTRISCHE GRUNDLAGEN

IMPEDANZ

Aufgrund des *Ohm'schen* Gesetzes für den elektrischen Widerstand $R = \frac{U}{I}$, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung U und dem Strom I . Allerdings sind im Falle einer Wechselspannung die Spannung und der Strom keine konstanten Größen mehr, sondern sie sind zeit- bzw. frequenzabhängig, so dass der Widerstand R in den komplexen Widerstand Z^* übergeht. Der komplexe Widerstand Z^* , die Impedanz, wird definiert über den Quotienten aus der angelegten Spannung U^* und dem daraus resultierenden Strom I^* :

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} \quad (4.47)$$

Der Strom I^* und die Spannung U^* sind komplexe Größen, da ein elektrisches Wechselfeld angelegt wird, woraus sich ergibt:

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (4.48)$$

Der Realteil der Impedanz Z^* ist der sogenannte Wirkwiderstand Z' , oder auch Resistanz genannt, und der Imaginärteil ist der Blindwiderstand Z'' , oder auch Reaktanz genannt. Der Betrag des komplexen Widerstands $|Z^*|$ wird Scheinwiderstand genannt und für dessen Quadrat gilt:

$$|Z^*|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (4.49)$$

Bei einer sinusförmigen Anregung ist $U^* = U_{\max} \cdot e^{i\omega t}$ mit der maximalen Amplitude U_{\max} , der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ (f : Frequenz) und der imaginären Einheit $i = \sqrt{-1}$.

ADMITTANZ

Der komplexe Leitwert Y^* , die Admittanz, ist definiert als der Kehrwert der Impedanz:

$$Y^* = \frac{I^*}{U^*} = \frac{1}{Z^*} \quad (4.50)$$

Und der Kehrwert des komplexen Widerstandes entspricht dem komplexen Leitwert (vgl. Gleichung (4.35)):

$$Y^* = G' + iG'' \quad (4.51)$$

Der Realteil G' ist dabei der sogenannte Leitwert, die Konduktanz, und der Imaginärteil G'' ist der Blindleitwert, die Suszeptanz. Durch die Berücksichtigung der Geometrie eines Plattenkondensators (A : Fläche; d : Plattenabstand) kann die komplexe Leitfähigkeit σ^* ermittelt werden:

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' = \frac{d}{A} \cdot Y^* \quad (4.52)$$

KOMPLEXE KAPAZITÄT

Die „reale“ Kapazität C' eines klassischen Plattenkondensators hängt zum einen von seiner Geometrie und zum anderen von der Permittivität ε_p des Materials zwischen den Kondensatorplatten ab:

$$C' = \frac{Q}{U} = \varepsilon_p \cdot \frac{A}{d} = \varepsilon' \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (4.53)$$

Hierbei ist Q die Ladung, U die angelegte Spannung und ε_0 die elektrische Feldkonstante. Unter Einbezug der Leerkapazität C_0 des Kondensators, welche durch die Geometrie festgelegt ist, lässt sich der dimensionslose Realteil ε' der komplexen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ berechnen, der auch als relative Permittivität bezeichnet wird:

$$\varepsilon' = \frac{C'}{C_0} \quad (4.54)$$

$$\text{mit } C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (4.55)$$

Der dimensionslose Imaginärteil ε'' der komplexen Dielektrizitätskonstanten wird als dielektrischer Verlust bezeichnet, aufgrund seiner Proportionalität zur Energiedissipation, und da ε' und ε'' geometrieunabhängig sind, handelt es sich um materialspezifische Größen. Allerdings im Fall des elektrochemischen Doppelschichtkondensators stellt sich das System komplexer

dar, da sich zwischen den metallischen Ableitern die poröse Kohlenstoffelektrode, der Separator und der Elektrolyt befinden. Analog zu ε^* lässt sich auch die Kapazität des Kondensators als komplexe Größe formulieren:

$$C^* = C' - iC'' \quad (4.56)$$

Woraus sich analog zu Gleichung (4.53) für den Imaginärteil der Kapazität ergibt:

$$C'' = \varepsilon'' \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (4.57)$$

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Kapazität des Kondensators und dem Leitwert des darin enthaltenen Materialsystems ist über folgende Formel definiert:

$$C^* = \frac{1}{i\omega Z^*} = \frac{Y^*}{i\omega} \quad (4.58)$$

Unter Berücksichtigung obiger Formeln lassen sich nun folgende nützliche Relationen zwischen der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten ableiten:

$$C' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon' = \frac{\sigma''}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \quad \text{bzw.} \quad \sigma'' = \varepsilon' \cdot \varepsilon_0 \cdot 2\pi f \quad (4.59)$$

$$C'' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon'' = \frac{\sigma'}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \quad \text{bzw.} \quad \sigma' = \varepsilon'' \cdot \varepsilon_0 \cdot 2\pi f \quad (4.60)$$

Von sehr hohem Interesse für die technische Anwendung ist auch der Verlustfaktor aus dem Quotient des dielektrischen Verlustes ε'' und der dielektrischen Konstante ε' bzw. daraus der Verlustwinkel δ , der Aufschluss über die Wirkleistung des Kondensators gibt:

$$\tan \delta = \frac{C''}{C'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4.61)$$

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie im klassischen Messbereich für *EDLCs* von 10 mHz bis 100 kHz wird oft nur die Abhängigkeit von Z' und Z'' von der Frequenz f ermittelt, wobei die Auftragung von Z' als Abszisse und $-Z''$ als Ordinate den sogenannten *Nyquist-Plot* ergibt (siehe Kapitel 4.6.3). Der Real- und Imaginärteil der komplexen Kapazität C^* des Kondensators kann in folgender Form über den Ansatz des *Ohm'schen* Gesetzes in Gleichung (4.58) durch die komplexe Konjugation hergeleitet werden:

$$C' = \frac{-Z''}{\omega \cdot |Z^*|^2} = \frac{-Z''}{2\pi f \cdot [(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad (4.62)$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega \cdot |Z^*|^2} = \frac{Z'}{2\pi f \cdot [(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad (4.63)$$

Daraus lassen sich ebenfalls der Real- und Imaginärteil der komplexen Leistung $P^* = P' + iP''$ berechnen:

$$P' = \omega \cdot C'' \cdot \left| \frac{\Delta A_{\max}}{\sqrt{2}} \right|^2 \quad (4.64)$$

$$P'' = -\omega \cdot C' \cdot \left| \frac{\Delta A_{\max}}{\sqrt{2}} \right|^2 \quad (4.65)$$

Dabei ist ΔA_{\max} die maximale Amplitude des sinusförmig angelegten elektrischen Signals. Der Realteil P' wird als Wirkleistung mit der Einheit Watt und der Imaginärteil P'' als Blindleistung (engl. *volt-ampere-reactive*, **VAR**) bezeichnet.

4.6.2 DIELEKTRISCHE RELAXATION

Eine *Polarisation*, die auf unterschiedlichen Mechanismen basiert, ist die Ursache für eine *dielektrische Relaxation* oder *Resonanz* und beeinflusst das Antwortverhalten eines Dielektrikums maßgeblich. Grundsätzlich wird zwischen den vier verschiedenen Polarisationsmechanismen der elektronischen, ionischen, Orientierungs- und Grenzflächenpolarisation unterschieden, die im Folgenden vorgestellt werden:

Elektronische Polarisation: Dieser Mechanismus erzeugt eine Verschiebung oder Deformation der Elektronenorbitale gegenüber dem Atomkern durch das angelegte Feld. Eine elektronische Polarisation erzeugt eine Resonanz im Frequenzbereich von $f > 10^{14}$ Hz. Je größer die Atome sind, desto stärker sind die Auswirkungen dieser Polarisationsart und sie ist temperaturunabhängig.

Ionische Polarisation: Durch das angelegte Feld verschieben sich positive und negative Ionen gegeneinander bei Frequenzen von $f \leq 10^{13}$ Hz.

Orientierungspolarisation: Dieser Mechanismus erzeugt die Ausrichtung permanenter Dipole, wie beispielsweise dipolarer Moleküle. Das angelegte Feld generiert eine Vorzugsrichtung der Moleküle, die allerdings durch die temperaturabhängige Bewegungsstärke der Moleküle beeinträchtigt werden kann. Folglich ist die Orientierungspolarisation ein temperaturabhängiger Mechanismus und kann in einem breiten Frequenzbereich von $f = 10^4 - 10^{12}$ Hz auftreten.

Grenzflächenpolarisation: Ausgehend von einer inhomogenen Ladungsverteilung im Dielektrikum, durch Korn-, Domänengrenzen oder Verarmungszonen, ist eine Grenzflächenpolarisation möglich. Dieser Mechanismus führt sehr häufig zu den *Maxwell-Wagner-Relaxationen* (siehe im Fortlauf dieses Kapitels) und tritt für gewöhnlich bei Frequenzen von $f < 10^9$ Hz auf.

Eine schematisch stark vereinfachte Darstellung in *Abbildung 4.22* zeigt die einzelnen Beiträge der Polarisationsmechanismen zu der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit der dazugehörigen Frequenzbereiche.

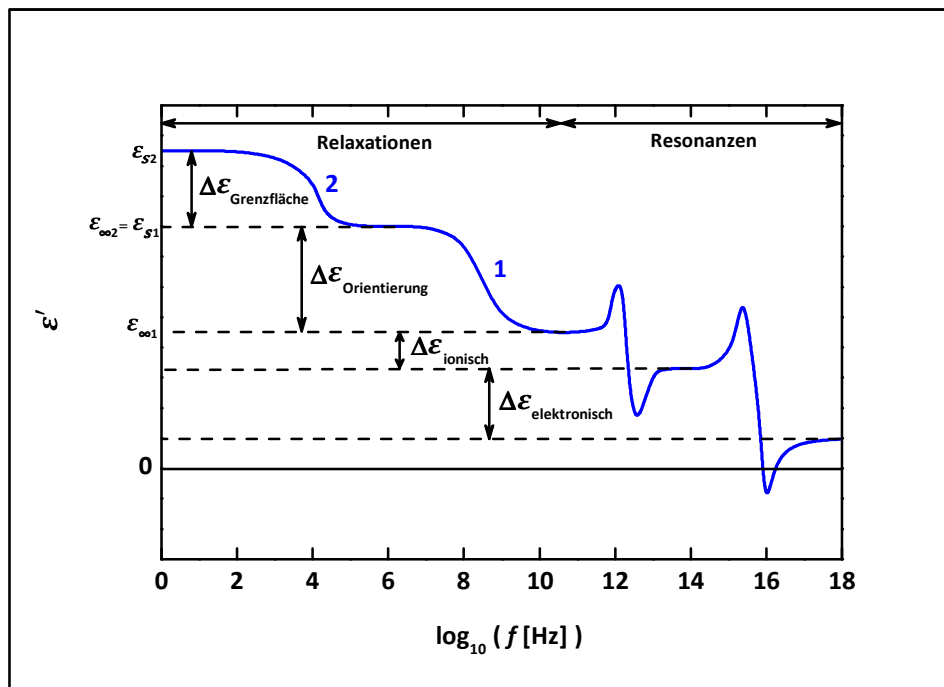


Abbildung 4.22: Schematisch stark vereinfachte Darstellung der unterschiedlichen Polarisationsmechanismen in den verschiedenen Frequenzbereichen und deren Beiträge zur Dielektrizitätskonstanten

Für gewöhnlich trägt man in der dielektrischen Spektroskopie die dimensionslosen Größen ϵ' und ϵ'' doppeltlogarithmisch gegen die Frequenz f auf, woraus sich Informationen über die Dynamik der in dem Kondensator enthaltenen Elektrolytionen, Moleküle und Atome ergeben können. Die Eigenschaften von Elektrolyt und Kohlenstoff nennt man intrinsische Spektren-Beiträge. Aus den charakteristischen Kurvenverläufen lassen sich in den meisten Fällen mikroskopische Vorgänge identifizieren, wie zum Beispiel Dipolrelaxationen oder auch die frequenzabhängige Leitfähigkeit σ' des Systems.

DEBYE-RELAXATION, COLE-COLE-VERHALTEN UND COLE-DAVIDSON-VERHALTEN

Über eine Fouriertransformation werden bestimmte Zusammenhänge der Zeitdomäne aus der Debye'schen Antworttheorie, die auf dem Modell eines harmonisch getriebenen linearen Oszillators basiert, in den Frequenzraum überführt (für ausführliche Informationen wird hier auf die Literatur verwiesen: [246 – 248]), woraus sich folgende Gleichungen für die Debye-Relaxation [249] ergeben:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (4.66)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.67)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.68)$$

Dabei ist ε_s die statische Dielektrizitätskonstante für die Antwort auf ein statisches elektrisches Feld und ε_∞ ist die „unendliche“ Dielektrizitätskonstante, die dem Beitrag der vorausgehenden Polarisationen entspricht. Betrachtet man beispielsweise die Relaxation einer Orientierungspolarisation, so entspricht ε_∞ dem Beitrag der elektronischen und ionischen Polarisation. In der doppeltlogarithmischen Auftragung von ε' gegen die Frequenz, ergibt sich somit eine Stufe, die von ε_s auf ε_∞ abfällt und als Stufenhöhe ergibt sich die Differenz $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ (vgl. *Abbildung 4.22*), die ein Maß für die Relaxationsstärke ist. Bei τ handelt es sich um die *Relaxationszeit*, sie ist ein Maß für das Zurückkehren der relaxierenden Moleküle in ihren bevorzugten Orientierungszustand. *DEBYE* lieferte diesen wichtigen Beitrag zum Verständnis dielektrischer Phänomene im Jahr 1929 [248], doch seine stark idealisierte Form kann nur in den seltensten Fällen angewendet werden. Experimentelle Daten zeigen oft verbreiterte oder asymmetrische Kurvenverläufe aufgrund der Komplexität des Systems, wodurch zusätzlich empirische Parameter eingeführt wurden. *K. COLE* und *R. COLE* führten den zusätzlichen Parameter α , mit $0 \leq \alpha < 1$, in die *Debye-Formel* ein [250], woraus folgende Form entsteht:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (4.69)$$

Auch *R. COLE* und *D. DAVIDSON* [251, 252] führten für die Gleichung (4.66) einen zusätzlichen Parameter β ein, mit $0 < \beta \leq 1$, woraus sich ergibt:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (4.70)$$

Die *COLE-COLE*-Formel (4.69) führt zu einer symmetrischen und die *COLE-DAVIDSON*-Formel (4.70) zu einer asymmetrischen Verbreiterung des Peaks in der doppeltlogarithmischen Auftragung von ε'' gegen die Frequenz. Da experimentelle Daten oftmals eine Verbreiterung oder Abflachung der Relaxationsstufe in ε' aufweisen, ermöglichen die Zusammenhänge nach *COLE-COLE* und *COLE-DAVIDSON* in den meisten Fällen eine sehr gute Beschreibung der ermittelten Daten. Die Auswirkung der zusätzlich eingeführten Parameter im Vergleich zum klassischen *Debye*-Fall, sind schematisch in der *Abbildung 4.23* dargestellt.

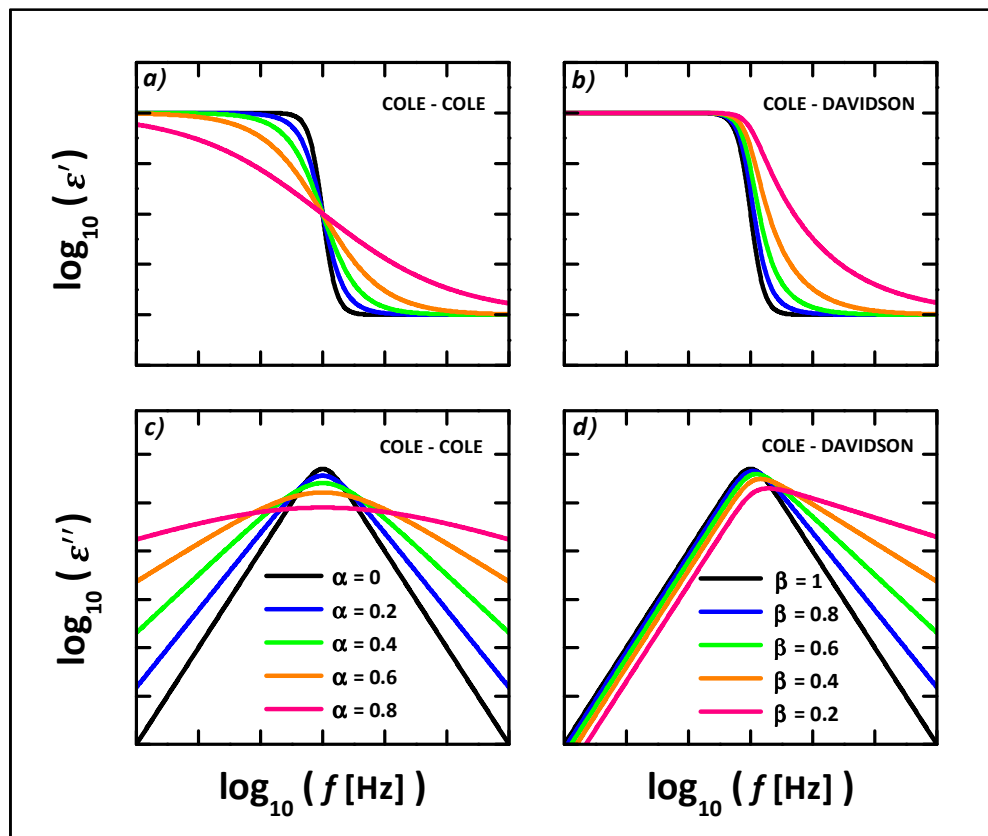


Abbildung 4.23: Schematische dielektrische Relaxation von ε^* mit klassischem Debye-Verhalten (schwarz) und zusätzlich ist in a) und c) das Cole-Cole-Verhalten und in b) und d) das Cole-Davidson-Verhalten gezeigt

HAVRILIAK und NEGAMI [253, 254] stellten eine Verallgemeinerung der Modelle von DEBYE, COLE-COLE und COLE-DAVIDSON auf. Die *Havriliak-Negami*-Formel beinhaltet im Exponenten sowohl den Parameter α als auch β und ermöglicht damit eine sehr variable Anwendung auf die unterschiedlichsten Systeme:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (4.71)$$

Ist in der *Havriliak-Negami*-Formel $\beta = 1$ ($\alpha \neq 0$), dann liegt *COLE-COLE*-Verhalten vor und ist $\alpha = 0$ ($\beta \neq 1$), dann liegt *COLE-DAVIDSON*-Verhalten vor. Separiert man die Gleichung (4.71) in ihren Real- und Imaginärteil, so erhält man die folgenden Zusammenhänge:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \cdot \cos(\beta\psi) \cdot \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{-\frac{\beta}{2}} \quad (4.72)$$

$$\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \cdot \sin(\beta\psi) \cdot \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{-\frac{\beta}{2}} \quad (4.73)$$

mit

$$\tan(\psi) = (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \frac{\cos\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin\left(\alpha \frac{\pi}{2}\right)} \quad (4.74)$$

Zusätzlich muss darauf hingewiesen werden, dass die Gleichung (4.71) und deren Spezialfälle rein phänomenologische Beschreibungen der experimentell gefundenen $\varepsilon^*(\omega)$ -Kurven sind, denen keine mikroskopischen Modelle zugrunde liegen. Somit ergibt sich allerdings die Möglichkeit einer einheitlichen Parametrisierung dielektrischer Messergebnisse und dies ist die Voraussetzung für den Vergleich des Verhaltens unterschiedlicher Materialien [255].

MAXWELL-WAGNER-RELAXATION

Die Grenzflächenpolarisation tritt einerseits durch Ladungsseparation auf, oder aber auch durch eine heterogene Zusammensetzung des Systems zwischen den Kondensatorplatten. Das System eines *EDLCs* besteht bekanntermaßen zwischen den metallischen Ableitern aus dem nanoporösen Kohlenstoff, dem Separator und dem Elektrolyt. Im System liegen damit drei unterschiedliche Permittivitäten vor und die aufgrund dessen hervorgerufenen Relaxationen werden als Maxwell-Wagner-Relaxationen bezeichnet [256, 257]. Maxwell-Wagner Relaxationen führen vor allem zu sogenannten kolossalen dielektrischen Konstanten [258], die oftmals durch den Mechanismus einer blockierenden Elektrode erzeugt werden.

BLOCKIERENDE ELEKTRODEN

Die Eigenschaft von blockierenden Elektroden ist ein weitverbreitetes Phänomen in der dielektrischen Spektroskopie. Bei abnehmenden Frequenzen nimmt der Einfluss stark zu, wodurch auch der Verlauf von ε' im Spektrum am stärksten beeinflusst wird, da für niedrige Frequenzen eine konstante Dielektrizitätskonstante erwartet wird. Allerdings führt die Tatsache von blockierenden Elektroden zu einem enormen Anstieg im Kurvenverlauf und damit nimmt die Permittivität kolossale Werte an. Die Gleichstromleitfähigkeit σ'_{DC} weicht ebenfalls durch den Effekt stark von ihrem konstanten Verhalten ab, indem sie in dem charakteristischen Frequenzbereich um mehrere Dekaden einbricht. Folglich ist der Einfluss auch bei der Auftragung des Imaginärteils ε'' gemäß dem Zusammenhang $\sigma' = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' \cdot \omega$ bemerkbar. ε'' wächst von großen Frequenzen her mit Steigung 1 an und flacht dann durch den Blocking-Effekt (BE) ab. Die Abweichung aller drei Kurvenverläufe von ε' , ε'' und σ' sind in der *Abbildung 4.24* schematisch dargestellt.

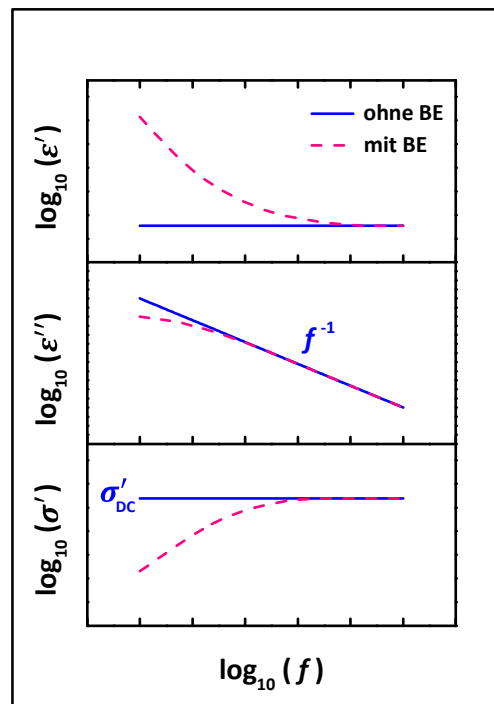


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung der Auswirkung blockierender Elektroden (BE) auf den Real- und Imaginärteil der komplexen Permittivität und auf den Realteil der Leitfähigkeit

Bei sehr hohen Frequenzen schwingen die Elektrolytionen um ihre Ausgangsposition, da der Wechsel des elektrischen Feldes zu schnell passiert, als dass die Elektrolytionen merklich ihre Position verändern. Ganz anders ist die Situation bei sehr niedrigen Frequenzen, bei denen die Ionen Zeit haben eine bestimmte freie Weglänge zurückzulegen. Da der hochporöse Kohlenstoff im Aufbau des elektrochemischen Doppelschichtkondensators als Elektrode des Platten-

kondensators fungiert, sammeln sich darin eine große Anzahl an Elektrolytionen. An der Grenzfläche zwischen Kohlenstoffelektrode und Elektrolyt bildet sich eine Raumladungszone aus, da nur eine gewisse Anzahl an Ionen in die Elektrode vordringen kann und sich die Ionen gewissermaßen an den Poreneingängen aufstauen. Die Elektrode ist abgeschirmt, blockiert, da das elektrische Feld der Ionen dem der Elektrode entgegengerichtet ist. In den meisten Fällen besitzen die Kationen und Anionen eines Elektrolyten eine unterschiedliche Mobilität, was dazu führen kann, dass das „Blocking“ in zwei Phasen auftritt.

Neben der Frequenz gibt es noch zahlreiche andere Faktoren, von denen die Auswirkungen der blockierenden Elektroden abhängen. Ein entscheidender Faktor ist, wie schnell die Kohlenstoffelektrode mit Elektrolytionen gesättigt ist, was von der Mobilität u abhängt. Die Wanderungsgeschwindigkeit v ist über die Proportionalitätskonstante u mit dem elektrischen Feld E verknüpft (vgl. Kapitel 4.5.1).

$$v = u \cdot E \quad (4.75)$$

Die Geschwindigkeit wird besonders von der Größe der Ionen, deren Ladung, sowie der Viskosität und Polarität des Lösungsmittels, beeinflusst. Zudem ist die Mobilität stark temperaturabhängig. Je kleiner der Aufbau des Plattenkondensators ist, desto kürzer ist die Weglänge der Ionen und desto schneller tritt der Blocking-Effekt bei höheren Frequenzen auf. Auch begünstigen hohe Elektrolytkonzentrationen das Phänomen durch starke Akkumulationen an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt. Da die Spannung U linear in E eingeht, erhöht sich so gemäß der Gleichung (4.75) die Wanderungsgeschwindigkeit und damit tritt ebenfalls ein früherer Blocking-Effekt ein.

4.6.3 DARSTELLUNG IM NYQUIST-DIAGRAMM

Durch die Verwendung hochporöser, quasi dreidimensionaler Elektroden im elektrochemischen Doppelschichtkondensator entstehen bekanntlich viele Vorteile, wie die hohe spezifische Doppelschichtkapazität, jedoch treten auch Nachteile durch die hochporösen Materialien auf. Zum einen besteht der schwierige Zugang der geladenen Elektrolytionen zu inneren Bereichen der Oberfläche, aufgrund der gegenseitigen Behinderung und dadurch auftretenden Widerstände. Zum anderen bestehen Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Kohlenstoffagglomeraten der hochporösen Elektrode, die den Stromfluss im Bulk-Material beeinträchtigen. Folglich kommt es beim Laden oder Entladen der Elektrode zu einer inhomogenen Ladungsverteilung im gesamten Kohlenstoffgerüst. Wird nun die Elektrode mit einer

Wechselspannung adressiert, so wird die Frequenzantwort des resultierenden Stroms, das Impedanzverhalten, sehr komplex. Folglich ist das Antwortverhalten weit entfernt von dem einer planaren Kondensatorelektrode, die direkt für den Elektrolyt zugänglich wäre.

Die Auftragung des Realteils Z' als Abszisse und des Imaginärteils $-Z''$ als Ordinate von der in Abhängigkeit der Frequenz ermittelten komplexen Impedanz Z^* wird als *Nyquist-Diagramm* oder *Nyquist-Plot* bezeichnet, benannt nach dem amerikanischen Physiker *Harry Nyquist* (1889 – 1976). Im nicht digitalen Zeitalter bot diese Darstellungsform der experimentellen Daten den Vorteil einer einfachen geometrischen Auswertung auf Millimeterpapier und ist bis heute eine weit verbreitete Art der Datenauftragung.

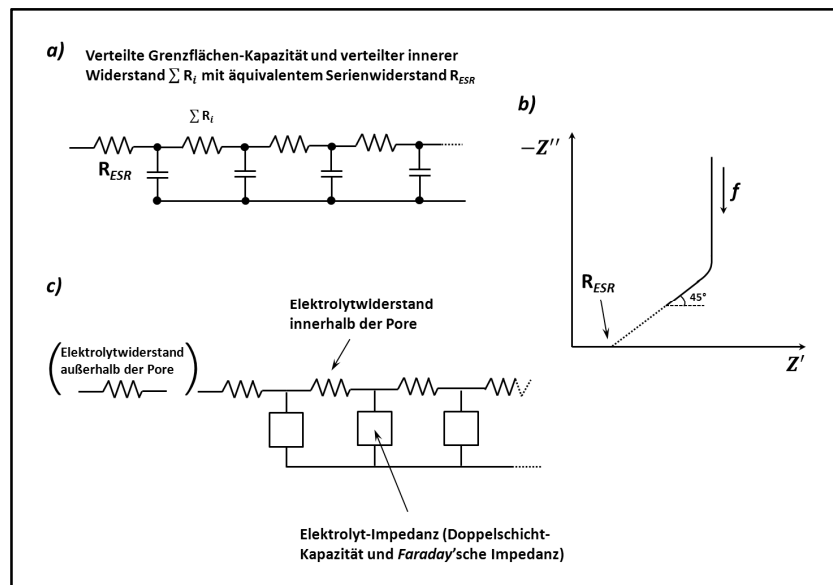


Abbildung 4.25: a) und c) zeigen die Ersatzschaltbilder für eine mit leitendem Elektrolyt getränkte Pore mit verteiltem RC-Netzwerk („transmission-line model“) und b) zeigt dafür typisch frequenzabhängiges Antwortverhalten ($-Z''$ vs. Z' im Nyquist-Plot) [259, 260]

Das in dieser Auftragung auftretende charakteristische Antwortverhalten des elektrochemischen Systems kann nun durch entsprechende Ersatzschaltbilder beschrieben werden. Einen Meilenstein in der mathematischen Beschreibung und der Modellentwicklung für poröse Elektroden bilden dabei die Arbeiten aus den 1960er Jahren von *DE LEVIE* [259, 261, 262]. Darin beschreibt er unter anderem bereits ein vereinfachtes Ersatzschaltbild für ein Kondensatorbauteil mit hochporösen bzw. hochoberflächigen Elektroden, das in *Abbildung 4.25* gezeigt ist. Das typische Antwortverhalten im Nyquist-Plot zeigt dabei einen 45°-Winkel beim Übergang des Hochfrequenzbereichs in den Niederfrequenzbereich. Jedoch zeigt das Impedanzverhalten eines *EDLCs* keine Linearität im Hochfrequenzbereich, sondern ein halbkreis-förmiges Antwortverhalten in der Auftragung von $-Z''$ gegen Z' . Dieser charakteristische Kurvenverlauf im Nyquist-Plot kommt dadurch zustande, dass neben den in Reihe geschalteten RC-Elementen zusätzlich potentialabhängige *Faraday'sche* oder *Ohm'sche* Widerstände parallel zu den Doppelschicht-Kapazitäts-Elementen auftreten können. Diese *Faraday'schen* Ladungs-

transferprozesse tauchen aufgrund von Redox-Reaktionen durch Verunreinigungen an den Grenzflächen oder durch Oberflächenfunktionalitäten auf. Des Weiteren kommt im System eines EDLCs der wichtige kinetische Aspekt von Diffusionswiderständen hinzu. Im Ersatzschaltbild für das Impedanzverhalten wird dies durch das sogenannte „Warburg-Impedanz-Element“ (Symbol W) repräsentiert. Für eine einfache Ladungstransfer-Reaktion unter Diffusionskontrolle repräsentiert das in *Abbildung 4.26* dargestellte Ersatzschaltbild das dazugehörige ebenfalls abgebildete Impedanzverhalten im Nyquist-Plot. Diese Anordnung aus dem äquivalenten Serienwiderstand R_{ESR} , dem Faraday'schen Widerstand R_F und der Warburg-Impedanz W parallel zur Doppelschichtkapazität C_{dl} , wird als „Randles-Ersatzschaltbild“ gemäß der Veröffentlichung von JOHN E. B. RANGLES [263] aus dem Jahr 1947, bezeichnet.

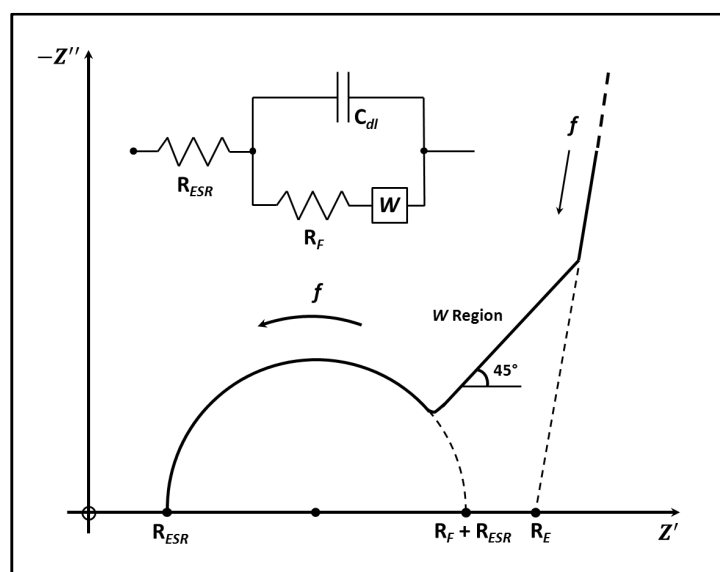


Abbildung 4.26: Schematischer Nyquist-Plot für das „Randles-Ersatzschaltbild“ mit dem 45°-Übergang der Warburg-Impedanz für diffusionskontrollierte Elektrodenvorgänge im Niederfrequenzbereich [264]

Dieses Ersatzschaltbild beschreibt sehr gut den Verlauf des Halbkreises für $f \rightarrow \infty$ und den Übergang in den Bereich der Warburg-Impedanz, allerdings reicht es in den meisten Fällen nicht aus für die Annäherung des steilen Anstiegs des Imaginärteils der Impedanz im Niederfrequenzbereich. Dafür müssen oftmals die entsprechenden Ersatzschaltbilder gemäß dem speziellen Verlauf der Messdaten individuell angepasst werden (siehe Kapitel 4.6.4).

Im Falle einer Debye-Relaxation (vgl. Gleichung (4.66), (4.67) und (4.68)) entspricht der Hochfrequenzbereich exakt einem Halbkreis, wobei der Mittelpunkt auf der x-Achse liegt. Dies ist der Fall, wenn in der HAVRILIAK-NEGAMI-Formel die Parameter $\alpha = 0$ und $\beta = 1$ sind. In allen anderen Fällen führt die COLE-COLE-Formel (vgl. Gleichung (4.69)) zu einer symmetrischen und die COLE-DAVIDSON-Formel (vgl. Gleichung (4.70)) zu einer asymmetrischen Abflachung des Kreisbogens. Schematisch sind diese Abweichungen von der Idealform eines Halbkreises in der *Abbildung 4.27* dargestellt.

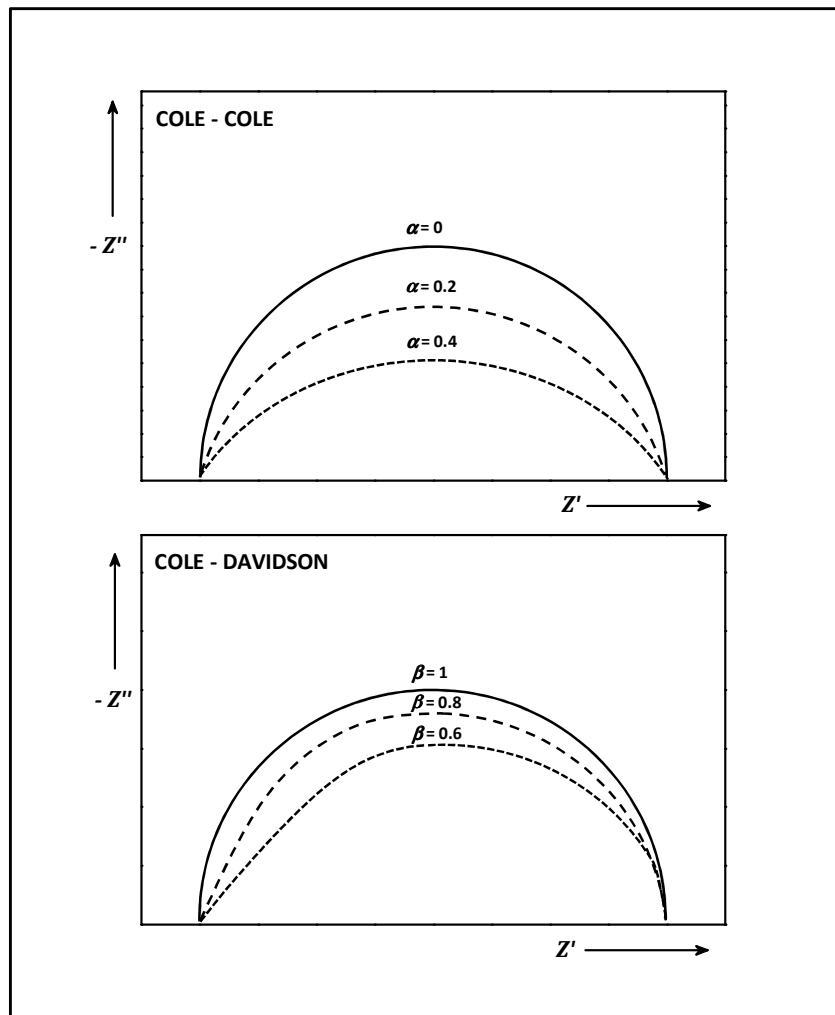


Abbildung 4.27: Schematische Nyquist-Plots für den Halbkreis im Hochfrequenzbereich unter Einfluss der Zusammenhänge nach COLE-COLE und COLE-DAVIDSON [265]

Im Zusammenhang mit der Anwendung eines EDLCs haben die Widerstandswerte des äquivalenten Serienwiderstandes R_{ESR} und des Faraday'schen Widerstandes R_F spezielle Bedeutungen. Die Impedanz eines elektrochemischen Kondensators entspricht vereinfacht keiner reinen Kapazität, sondern einer Reihenschaltung aus Kapazität und einem Element, das Ohm'sches Verhalten aufweist und für gewöhnlich frequenzabhängig ist. Dieses Ohm'sche Element im Ersatzschaltkreis wird äquivalenter Serienwiderstand genannt. Dieser R_{ESR} ist ein realer Serienwiderstand, der vor allem Widerstände der Kondensatormesszelle, wie zum Beispiel externe Kontaktwiderstände oder den reinen Elektrolytwiderstand, enthält. Manchmal wird R_{ESR} auch bei speziellen dielektrischen Materialien in Verbindung mit kinetisch limitierten dielektrischen Relaxationsprozessen auf molekularer Ebene in Verbindung gebracht, jedoch taucht der dielektrische Verlust durch die doppelschicht-bildenden Elektrolytionen normalerweise erst im Frequenzbereich von einigen hundert Megahertz auf [266]. Der Wert für den R_{ESR} entspricht dem Schnittpunkt der komplexen Impedanz mit der Z' -Achse für $f \rightarrow \infty$ und liegt für wässrige Elektrolyte im Bereich von einigen Milliohm und für organische Elektrolyte im Bereich

bis einigen Ohm. Der Widerstand R_F , als zweite Nullstelle des Halbkreises im *Nyquist*-Plot, entspricht einem potentialabhängigen, *Faraday*'schen Ladungstransfer-Widerstand. Er ist umso kleiner, je besser die Reversibilität des Ladungsübergangs ist [267]. Da sich dieser Widerstandswert deutlich verringert hat, durch die Anwendung eines definierten Anpressdrucks auf die Messzelle (die Messdaten waren ohne Anpressdruck nicht reproduzierbar), kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um den Kontaktwiderstand der metallischen Stabelektrode zum hochporösen Kohlenstoffpellet handelt. Der Wert für den Widerstand R_F des Elektronenübergangs von Metall zu Kohlenstoff liegt mit definiertem Anpressdruck im Bereich von einigen Ohm.

Die experimentell ermittelten Werte der komplexen Impedanz Z^* können mit einer Vielzahl an erhältlicher Software, wie *ZView* und *ZSimpWin* durch eine Auswahl geeigneter Ersatzschaltbilder theoretisch simuliert werden. *ZView* ermöglicht dabei beispielsweise die Simulation des gesamten Halbkreises im Hochfrequenzbereich, wodurch die Schnittpunkte mit der x-Achse, dem Realteil Z' , ermittelt werden können, was folglich die genauen Werte für R_{ESR} und R_F ergibt. Dagegen bietet *ZSimpWin* eine große Auswahl an Ersatzschaltbildern für die Simulation des gesamten Frequenzbereiches, wodurch zusätzlich der Elektrolytwiderstand R_E innerhalb der Poren [268] bestimmt werden kann (vgl. *Abbildung 4.26*). Allerdings wurde zur mathematischen Beschreibung und Simulation der gesamten Impedanzmessdaten der vorliegenden Arbeit eine spezielle Software verwendet, die im nachstehenden Kapitel 4.6.4 detailliert erläutert wird.

4.6.4 FITPROGRAMM, ERSATZSCHALTBILD UND FITPARAMETER

Die aus der Impedanzspektroskopie erhaltenen „Rohdaten“ der Messungen, der Realteil Z' und Imaginärteil Z'' , wurden zunächst in Form des *Nyquist*-Plots gegeneinander aufgetragen. Auf eine komplizierte Annäherung des gesamten Kurvenverlaufs über ein geeignetes Ersatzschaltbild wurde hier zunächst verzichtet. Dies wurde erst im Falle der geometrieunabhängigen Parameter ε' und ε'' angewendet. Zur schnellen Ermittlung der Widerstandswerte R_{ESR} und R_F wurde der Halbkreisbogen im Hochfrequenzbereich mit der einfachen geometrischen Funktion eines Kreises angefitet:

$$y = y_M \pm \sqrt{r^2 - (x - x_M)^2} \quad (4.76)$$

Dabei entspricht r dem Radius des Kreises und die Koordinaten (x_M/y_M) sind dem Mittelpunkt des Kreises zugeordnet. Folglich entsprachen die Nullstellen des Kreisbogens den Widerstandswerten für den äquivalenten Serienwiderstand und für einen *Faraday*'schen

Widerstand. Jedoch in den meisten Fällen lag der Mittelpunkt des Kreises im Bereich des positiven Imaginärteils, was auf *COLE-COLE*-Verhalten schließen lässt.

Im Anschluss daran wurden die geometrieunabhängigen Daten ausführlicher behandelt und über den gesamten Frequenzbereich mathematisch simuliert. Schon im Jahr 1879 stellte *HELMHOLTZ* [234] die These auf, dass eine blockierende Elektrode mit einem verlustbehafteten Kondensator vergleichbar ist. Demzufolge muss ein Modell für die blockierende Elektrode sowohl einen Widerstand, als auch eine Kapazität beinhalten. Das Ersatzschaltbild besteht somit aus einer Parallelschaltung eines Widerstands und einer Kapazität (*RC*-Glied). Die Anordnung der Parallelschaltung wurde aufgrund dessen verwendet, dass Gleichstrom fließen kann. Die Impedanzfunktion für ein *RC*-Glied lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{1}{Z_{RC}^*(\omega)} = \frac{1}{R_{RC}} + i\omega C_{RC} \quad (4.77)$$

$$\rightarrow Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R_{RC}}{1 + i\omega R_{RC} C_{RC}} \quad (4.78)$$

Allerdings reicht dieses Modell in den meisten Fällen nicht aus, um die komplexen Messdaten exakt zu beschreiben. Analog zur *HAVRILIAK-NEGAMI*-Gleichung (4.71) wird dazu eine Verteilung für das *RC*-Glied, durch die Parametrisierung mit zwei Exponenten, eingeführt. Die Relaxationszeit ergibt sich aus $\tau_{RC} = R_{RC} \cdot C_{RC}$ und wird zusätzlich substituiert. Aufgrund dieser Schritte geht der komplexe Widerstand der Gleichung (4.78) eines verteilten *RC*-Glieds in folgende Form über:

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R_{RC}}{[1 + (i\omega \tau_{RC})^{1-\alpha_{RC}}]^{\beta_{RC}}} \quad (4.79)$$

Auch hier können die Parameter α_{RC} und β_{RC} Werte im Bereich von 0 – 1 annehmen, bzw. es muss gelten $\alpha \neq 1$ und $\beta \neq 0$ oder für $\alpha = 0$ und $\beta = 1$ würde klassisches *Debye*-Verhalten vorliegen. Um die experimentellen Daten zu fitten, werden unter anderem diese beiden Parameter angepasst, wobei mit Zunahme von α_{RC} eine symmetrische oder mit Abnahme von β_{RC} eine asymmetrische Verbreiterung der Relaxationsstufe in ε' zu beobachten ist. Das vorliegende System eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators besteht bekanntermaßen im Ersatzschaltbild vereinfacht aus zwei Kondensatoren, die in Reihe geschaltet sind. Für die bei angelegter Spannung auftretenden Mechanismen der Elektrolytionen an einer Elektroden-seite werden nun zwei verteilte *RC*-Glieder angenommen und der reine Elektrolyt selbst wird ebenfalls durch ein *RC*-Glied, dem „Bulk-*RC*-Glied“ repräsentiert.

Das dazugehörige Ersatzschaltbild ist in *Abbildung 4.28* gezeigt. Dabei entspricht ein verteiltes RC -Glied dem Auftreffen der Elektrolytionen an der porösen Kohlenstoffoberfläche, wodurch bereits eine geringe Doppelschichtkapazität generiert wird und der Widerstand entsteht durch das Aufstauen der Ionen an den Poreneingängen beim Eindringen in das poröse Netzwerk. Das andere verteilte RC -Glied entspricht dann der maximalen Doppelschichtkapazität, bei vollständiger Sättigung der Elektrode mit Elektrolytionen und der Widerstand entsteht nun ebenfalls durch einen Effekt des Aufstauens der Ionen, diesmal allerdings innerhalb der Elektrode, beispielsweise in Sackgassen von Porenkanälen.

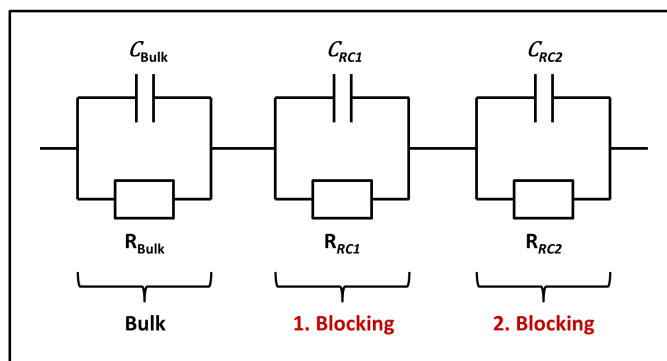


Abbildung 4.28: Ersatzschaltbild für den elektrochemischen Doppelschichtkondensator für die Auswertung der Messdaten mit dem Programm MEASUREMENT COMMANDER

Speziell für die Auswertung und Interpretation der geometrieunabhängigen Messdaten aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurde das Programm *MEASUREMENT COMMANDER* verwendet, das am Lehrstuhl für Experimentalphysik V der Universität Augsburg von *Thomas Kurz* programmiert wurde und in dessen Dissertation [269] detailliert erläutert wird. Dabei stehen mehrere Fitfunktionen und die darin enthaltenen variablen Parameter zur Anpassung an die experimentellen Daten zur Verfügung und es können auch benutzerdefinierte Fitfunktionen neu eingegeben werden. Ebenfalls bestehen die Optionen, einzelne oder gesamte Datenreihen per Hand oder mittels einer automatischen, numerischen Optimierung, der „AutoFit“-Funktion, anzupassen und in Echtzeit die Anpassung der Fitkurven verfolgen kann.

Um die experimentellen Datenkurven nun mittels des vorgestellten Modells für ein Ersatzschaltbild mit drei RC -Gliedern simulieren zu können, wurde eine bereits im *MEASUREMENT COMMANDER* hinterlegte Fitfunktion verwendet, die auf Erfahrungswerte der Experten am Lehrstuhl für Experimentalphysik V der Universität Augsburg zurückgreift und für die vorliegende Problemstellung sehr gut geeignet ist [270, 271]. Dabei handelte es sich um eine *HAVRILIAK-NEGAMI*-Funktion mit zwei verteilten RC -Gliedern für die Eigenschaft der blockierenden Elektrode. Zusätzlich konnten für das dritte RC -Glied, das den Elektrolyt repräsentiert, Werte für die Gleichstrom(DC)-Leitfähigkeit σ'_{DC} und für die „unendliche“ Dielektrizitätskonstante ε_{∞} eingegeben werden. Diese Werte wurden in der vorliegenden Arbeit vorab durch die Charakterisierung des reinen Elektrolyten bestimmt (siehe Kapitel 4.6.5) oder sind auch oftmals aus der Literatur bekannt und werden demzufolge nicht als Fitparameter angepasst,

sondern werden während der Datenanpassung vom Programm als konstant angesehen. Dagegen existierten für jedes verteilte RC -Glied (1. und 2. Blocking) die vier variablen Parameter τ_{RC} , α_{RC} , β_{RC} und ρ_{RC} . Dabei entspricht τ_{RC} nicht der realen Relaxationszeit und ρ_{RC} nicht dem realen Widerstand des RC -Gliedes. Bei α_{RC} und β_{RC} handelt es sich um die variablen Exponenten der *Havriliak-Negami*-Funktion. Für das Verständnis und die Berechnung einiger wichtiger Kenngrößen des RC -Gliedes, wie dem Widerstand R_{RC} , der Kapazität C_{RC} , der echten Relaxationszeit τ_{REAL} , der Dielektrizitätskonstante ε_{RC} und der statischen Dielektrizitätskonstante ε_s , sind folgende Zusammenhänge zu beachten:

$$\rho_{RC} = R_{RC} \cdot \frac{A}{d} \quad (4.80)$$

$$C_{RC} = \frac{\tau_{RC}}{R_{RC}} \quad \text{bzw.} \quad C_{RC} = \frac{\tau_{RC} \cdot A}{\rho_{RC} \cdot d} \quad (4.81)$$

$$\tau_{REAL} = R_{Bulk} \cdot C_{RC} = \frac{1}{\sigma'_{DC}} \cdot \frac{d}{A} \cdot C_{RC} \quad (4.82)$$

$$\varepsilon_{RC} = \frac{\tau_{RC}}{\varepsilon_0 \cdot \rho_{RC}} \quad (4.83)$$

$$\varepsilon_s = \frac{C_{RC} \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot A} \quad (4.84)$$

Zudem ist wichtig, dass die experimentell ermittelten Messdaten im Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz nur einem Teilbereich des Ersatzschaltbildes entsprechen. Denn die drei RC -Glieder würden theoretisch in der Auftragung des *Nyquist*-Plots drei hintereinander liegende Halbkreise ergeben, wie es in der *Abbildung 4.29* schematisch dargestellt ist. Der rot markierte Bereich grenzt dabei den Sektor für die vorhandenen Messdaten ein. Die Schnittpunkte der Halbkreise mit dem Realteil Z' der Impedanz entsprechen dabei den Widerstandswerten aus der Parallelschaltung zur Kapazität im Ersatzschaltbild. Der erste im Ursprung beginnende Halbkreis ist dem RC -Glied für den Elektrolyten („Bulk“) zuzuordnen, wobei der zweite Schnittpunkt mit der x-Achse dem Widerstand R_{Bulk} bzw. R_{ESR} entspricht. Daran schließt sich der zweite Halbkreis für das verteilte RC -Glied des ersten Blocking-Phänomens an, das für das Auftreffen der Elektrolytionen an der hochporösen Kohlenstoffoberfläche des Elektrodenpellets steht. Hier entsprechen die Schnittpunkte mit der horizontalen Achse den Widerständen R_{ESR} und R_{RC1} aus dem verteilten RC -Glied. Identisch dazu besitzt der Halbkreis des dritten RC -Glieds, das für den Blocking-Prozess innerhalb des porösen Netzwerkes steht, die Schnittstellen mit der Abszisse in Form der Widerstände R_{RC1} und R_{RC2} aus dem zweiten verteilten RC -Glied. Daraus wird auch deutlich, dass aus den impedanzspektroskopischen

Messungen im durchgeführten Frequenzbereich und deren Fits, lediglich Aussagen über das erste verteilte RC -Glied gemacht werden können und nicht über den viel interessanteren Prozess der Elektrolytionen-Adsorption und der Generierung der Doppelschichtkapazität im Porositätsinneren. Dabei würde es sich um rein spekulative Aussagen und Interpretationen handeln, die experimentell nicht belegt sind. Da sich bekanntermaßen aus dem Fit der Messdaten bestimmte Werte für die Kenngrößen, wie R_{RC} und C_{RC} ergeben, können nun beispielsweise die Kapazitäten mit denen aus der zyklischen Voltammetrie verglichen werden. Allerdings sind der stark verkleinerte Messbereich und die unterschiedlich angewandten Methoden zu beachten. Beispielsweise handelt es sich bei der Impedanzspektroskopie um eine Wechselstrommethode mit stark frequenzabhängiger Kapazität und bei der zyklischen Voltammetrie um eine quasistationäre Methode, aus der ebenfalls die Kapazität ermittelt wurde. Auch die in die Berechnungen einfließende Kondensatorgeometrie ist hier zu erwähnen, wobei es sehr schwierig ist, den Abstand d präzise zu bestimmen. Bei dem ersten verteilten RC -Glied ist dies noch relativ einfach, da es sich hier um den klassischen „Plattenabstand“ zwischen den Elektrodenpellets handelt, doch bei dem zweiten verteilten RC -Glied für die Vorgänge im Elektrodeninneren stellt sich dies komplexer dar. Denn hier handelt es sich bei dem Abstand d um die Dicke der elektrolytischen Doppelschicht, die im Bereich von einigen Nanometern liegt. Aufgrund dessen können die berechneten Kapazitäten C_{RC1} und C_{RC2} oder die Widerstände R_{RC1} und R_{RC2} aus dem Fit nicht mit den empirisch ermittelten Absolutwerten verglichen werden. Allerdings wurde durchaus der Vergleich zwischen den Verlaufstendenzen aus den Fitwerten und den experimentellen Werten für die einzelnen Versuchsreihen angestellt.

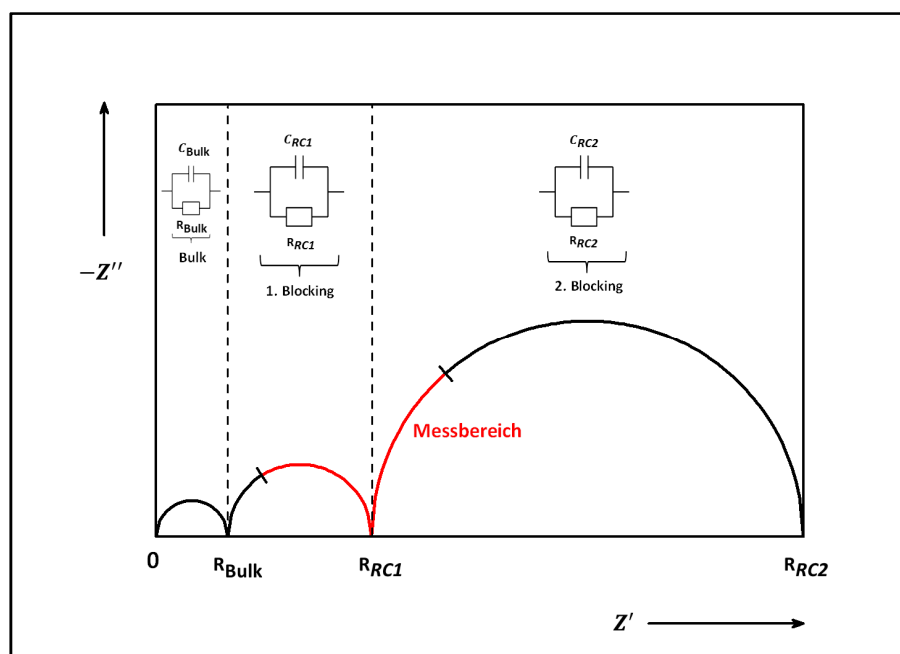


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung des Ersatzschaltbildes der drei RC -Glieder in der Auftragung des Nyquist-Plots; der rote Bereich markiert den durchgeführten Messbereich

Sowohl die experimentell ermittelten *Nyquist*-Plots, als auch die daraus errechneten $\varepsilon^*(\omega)$ -Kurven konnten sehr gut mit dem beschriebenen Modell der verteilten *RC*-Glieder und der entsprechend verwendeten Fitfunktion angepasst werden, was für die jeweiligen Materialien im Abschnitt „Experimentelle Ergebnisse und Diskussion“ (vgl. Kapitel 5) detailliert ausgeführt wird.

4.6.5 DIELEKTRIK DES ORGANISCHEN ELEKTROLYTEN 1M TEABF₄/AN

Die Charakterisierungsmethode der elektrochemischen Impedanzspektroskopie erfasst die dielektrischen Eigenschaften des gesamten Messsystems, d.h. das Zusammenspiel der jeweiligen Kohlenstoffelektroden und des einmolaren Elektrolyten Tetraethylammoniumtetrafluorborat in Acetonitril (1M TEABF₄/AN). Für die Unterscheidung der Beiträge des Elektrolyten und des Kohlenstoffs wurde für das reine organische Lösungsmittel Acetonitril und anschließend für das Leitsalz Tetraethylammoniumtetrafluorborat im Lösungsmittel Acetonitril das dielektrische Spektrum bei einer Temperatur von 25°C über einen Frequenzbereich von nahezu dreizehn Dekaden von 0.04 Hz – 40 GHz analysiert. Aus den Messwerten lassen sich die Dielektrizitätskonstante und die Leitfähigkeit für das reine Lösungsmittel und den verwendeten organischen Elektrolyt bestimmen. In *Abbildung 4.30* sind der Verlauf der dielektrischen Konstante ε' , des dielektrischen Verlusts ε'' und der Leitfähigkeit σ' für das reine Acetonitril und den Elektrolyten 1M TEABF₄/AN dargestellt. In der Auftragung der Dielektrizitätskonstante ε' tritt die Relaxationsstufe einer Grenzflächenpolarisation des reinen organischen Lösungsmittels Acetonitril bei Frequenzen im Bereich von 10 – 10.000 Hz auf und für das mit Leitsalz versetzte Lösungsmittel ist die Stufe zu höheren Frequenzen hin verschoben, die bis in den Megahertzbereich hineinreichen. Im Niederfrequenzbereich ist somit das Niveau der statischen Dielektrizitätskonstanten der Grenzflächenpolarisation zu erkennen und im Mega- und Gigahertzbereich entspricht das Niveau der „unendlichen“ Dielektrizitätskonstante der Grenzflächenpolarisation. Dieses Niveau entspricht allerdings auch der statischen Dielektrizitätskonstante der sich anschließenden Relaxationsstufe einer Orientierungspolarisation im Frequenzbereich von 10 – 1000 GHz. Beispielsweise haben *BARTHEL et al.* [272] für reines Acetonitril bei Raumtemperatur (25°C) und einer Frequenz von 2 GHz eine Dielektrizitätskonstante von 35.9 gemessen und auch *HAMANN* und *VIELSTICH* [273] geben für die Temperatur von 25°C einen Wert von 36 für die Dielektrizitätskonstante von Acetonitril an. Die durchgeführte Messung bei Raumtemperatur ergab bei der gleichen Frequenz von 2 GHz einen leicht niedrigeren Wert von 32.5 und die Dielektrizitätskonstante für den Elektrolyten lag bei dieser Frequenz bei einem Wert von 24.8. Der Wendepunkt der Relaxationsstufe einer Grenzflächenpolarisation im Kurvenverlauf der Dielektrizitätskonstante bildet im dielektrischen Verlust ε'' ein Maximum aus, das sich für das reine Lösungsmittel Acetonitril stark verbreitert im Bereich von 10 – 100 Hz darstellt, dagegen für den Elektrolyten aufgrund der höheren Leitfähigkeit deutlich bei der Frequenz von 100 kHz zu sehen ist.

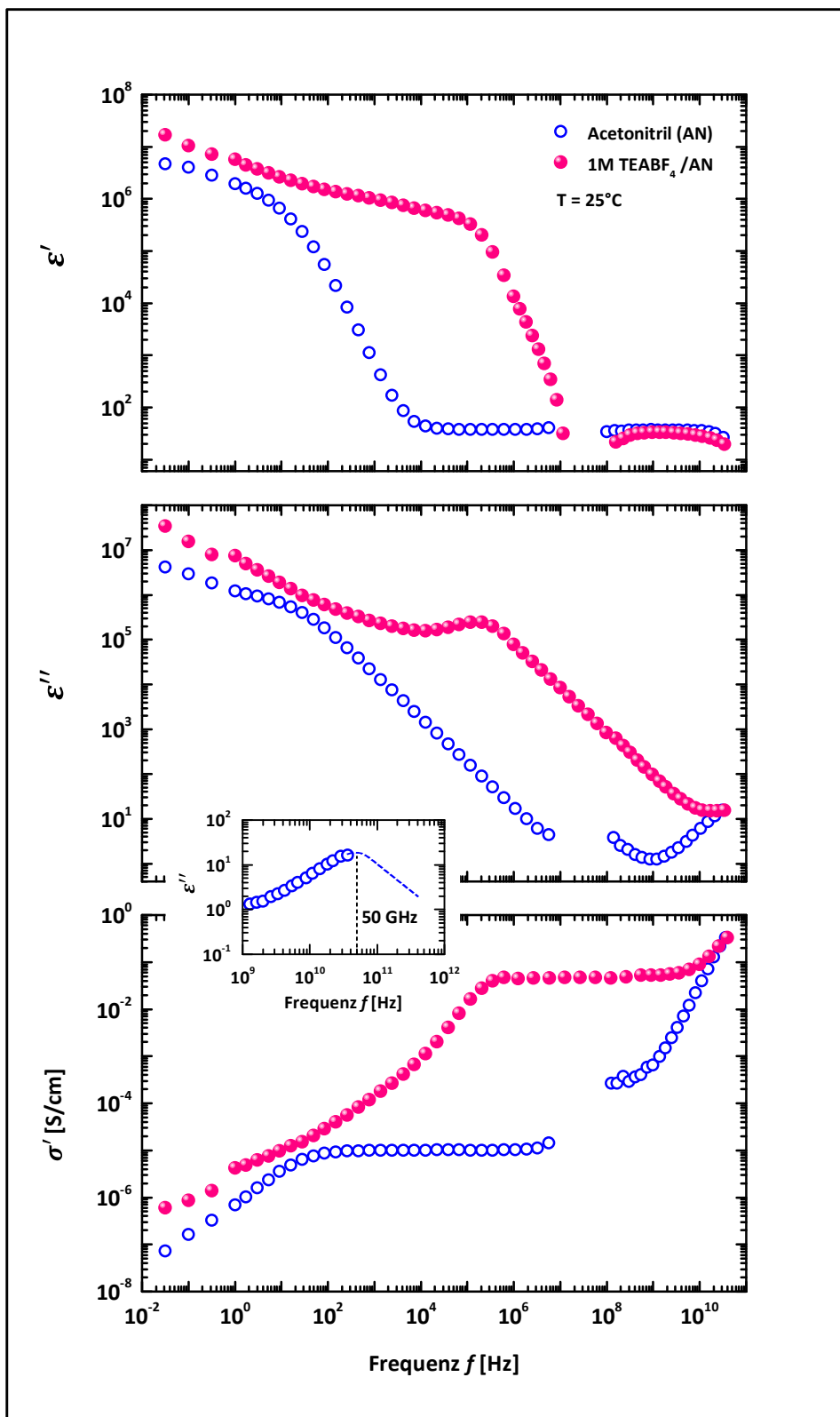


Abbildung 4.30: Die frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' , der dielektrische Verlust ϵ'' und die Leitfähigkeit σ' für das reine organische Lösungsmittel Acetonitril und den Elektrolyten 1M TEABF₄/AN im Frequenzbereich von $0.01 - 10^{11}$ Hz

Das Maximum von ε'' der anschließenden Orientierungspolarisation ist für das Lösungsmittel Acetonitril im Messbereich noch ansatzweise zu erkennen, was im Einschub der *Abbildung 4.30* vergrößert dargestellt ist. In der Veröffentlichung von *BARTHEL et al.* [272] ist dieser Frequenzbereich noch mit aufgenommen und zeigt das Maximum der dipolaren Relaxation von Acetonitril im intrinsischen Bereich exakt bei einer Frequenz von 50 GHz. Deutlich erkennbar ist auch die enorme Anhebung des Plateaus der Leitfähigkeit von dem Elektrolyten im Vergleich zu dem reinen Lösungsmittel, was durch die Existenz der frei beweglichen dissoziierten Ionen, dem Tetraethylammoniumkation und dem Tetrafluorborat-anion, verursacht wird.

Für reines Acetonitril liegt die Leitfähigkeit bei einer Frequenz von 1 MHz bei einem Wert von 0.01 mS/cm und im Vergleich dazu erreichte das Lösungsmittel mit enthaltenem Leitsalz bei der gleichen Frequenz von 1 MHz eine um mehr als den Faktor viertausend höhere Leitfähigkeit von 44.3 mS/cm. Beispielsweise geben *TABERNA et al.* [231] die Leitfähigkeit für den Elektrolyten 1.5M TEABF₄/AN mit einem Wert von 55 mS/cm an, wobei die Konzentration um 50 % höher ist, als für die gezeigte Messung. Da für den intrinsischen Bereich das Maximum des dielektrischen Verlustes ε'' für das reine Lösungsmittel bei 50 GHz auftritt, wird das Maximum für den Elektrolyten hier ebenfalls zu noch höheren Frequenzen im Terahertz-bereich verschoben sein. Aufgrund dessen ergibt sich in diesem Frequenzbereich auch ein weiteres Plateau für die Leitfähigkeit des Elektrolyten, das allerdings außerhalb des gezeigten Messbereichs zu finden ist.

5. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 BRAUNALGE *LESSONIA NIGRESCENS*

5.1.1 PUBLIKATIONSÜBERSICHT

Bereits im Jahr 2006 veröffentlichten die Autoren *RAYMUNDO-PIÑERO*, *LEROUX* und *BÉGUIN* interessante Untersuchungen über das biologische Polymer Natriumalginat im Zusammenhang mit der Anwendung für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren [25]. Dabei wird die thermogravimetrische Analyse, optische Darstellung im Nanometerbereich bis hin zu ersten Diagrammen der zyklischen Voltammetrie in wässriger einmolarer Schwefelsäure detailliert beschrieben. Beispielsweise ist in *Abbildung 5.1* die thermogravimetrische Analyse von Natriumalginat aus der Veröffentlichung von *RAYMUNDO-PIÑERO et al.* [25] gezeigt. Diese wurde unter einer Heliumatmosphäre bei einer Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1200°C durchgeführt und war zur weiteren Detektion der sich bildenden Gase mit einem Massenspektrometer gekoppelt. Der zu Beginn geringe Gewichtsverlust des Natriumalginats bis zu einer Temperatur von 200°C kann der Desorption von adsorbiertem Wasser zugeordnet werden. Anschließend erfolgt ein Gewichtsverlust von über 30 % zwischen 240 – 270°C, der mit einer starken Bildung von Wasser und Kohlenstoffdioxid verbunden ist. Die starke Bildung von Wasser deutet auf eine enorme Dehydratisierung und die Bildung von Kohlenstoffdioxid auf eine enorme Decarboxylierung hin. Die nächsten beiden Gewichtsverluststufen zwischen 300 – 500°C und 700 – 900°C stehen für den chemischen Aufbruch der Verbindungen des Polymers, wobei letzterer mit einer starken Kohlenmonoxidbildung verbunden ist. Oberhalb der Pyrolysetemperatur von 900°C sind nur noch ungefähr 14 % der Ausgangsmasse vorhanden, was einer sehr geringen Ausbeute entspricht. Eine sehr ausführliche Untersuchung der Alginsäure und des Natriumalginats mittels Thermogravimetrie und Differentialrasterkalorimetrie findet man auch bei *SOARES et al.* [109]. Auch werden in der Veröffentlichung von *RAYMUNDO-PIÑERO* XPS-Werte zu den unterschiedlichen chemischen Verbindungsgruppen des Natriumalginats angegeben: 7.1 % Phenol- und Ethergruppen (C – OR), 3.5 % für Keto- und Chinongruppen (C = O) und 3.4 % für Carboxylgruppen (COOR) [25]. Für die Aufnahme der zyklischen Voltammetrie diente ein bei 600°C karbonisiertes Natriumalginat, das nach der *BET*-Theorie eine Oberfläche von nur 273 m²/g aufwies. Die drei Autoren postulieren für dieses Kohlenstoffmaterial mit sehr gering ausgebildeter Porosität eine spezifische Kapazität von 198 F/g in 1M H₂SO₄. Dieser hohe Kapazitätswert, bei sehr kleiner Oberfläche soll aufgrund von pseudo-*Faraday*’schen Redox-Reaktionen durch die vorhandenen Sauerstoffatome im Kohlenstoffgerüst, zustande kommen. Zudem wird erwähnt, dass die gepresste Elektrode aus karbonisiertem Natriumalginat eine Dichte von 0.91 g/cm³ besaß im Vergleich zu dem kommerziell erhältlichen Aktivkohlenstoff *Maxsorb* (Firma *Kansai*, Japan [274]), der eine *BET*-Oberfläche von 3500 m²/g, eine Elektroden-dichte von 0.47 g/cm³ und eine spezifische Kapazität von 190 F/g in 1M H₂SO₄ zeigte [25]. Erstaunlich bleibt die Tatsache, dass eine *BET*-Oberfläche von 273 m²/g des Natriumalginats, die gleiche Kapazität generieren soll, wie 3500 m²/g des *Maxsorbs*.

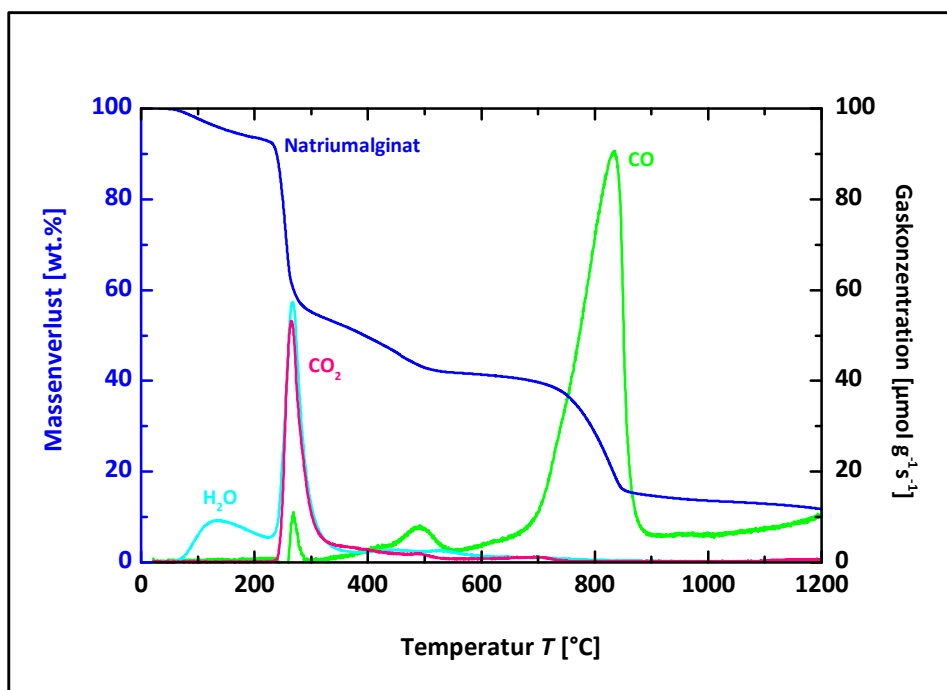


Abbildung 5.1: Thermogravimetrie (linke Achse) bei einer Heizrate von 10 K/min von Natriumalginat unter Heliumatmosphäre gekoppelt mit einem Massenspektrometer (rechte Achse) zur Detektion der sich bildenden Gase [25]

RAYMUNDO-PIÑERO *et al.* [25] zeigen ergänzend in ihrer Veröffentlichung HRTEM-Gefügebilder der Alginsäure und des Natriumalginats, um einen ersten strukturellen Eindruck von der Nanoporosität zu erhalten. Allerdings wurden die Substanzen vergleichsweise nur bei einer Temperatur von 600 $^{\circ}\text{C}$ karbonisiert. Die Aufnahmen sind in der *Abbildung 5.2* zu sehen. Die Alginsäure besitzt eine heterogene Struktur mit graphitischen Verkapselungen, jedoch ist keine offene Porosität erkennbar. Dagegen zeigt das Natriumalginat die typische Struktur einer zugänglichen Porosität von ungeordnetem, amorphem, porösem Kohlenstoff. In weiteren Aufnahmen identifizierten die Autoren zusätzlich innerhalb der Alginatstruktur kompakte Aggregate von mehrwandigen Nanokapseln und graphitische Kohlenstoffmäntel. Wobei die Nanokapseln eine Länge von rund 100 nm aufweisen und die graphitischen Hüllen aus 15 – 20 Schichten um einen zentralen Kern bestehen.

Der gleiche Erstautor RAYMUNDO-PIÑERO und die beiden weiteren Autoren CADEK und BÉGUIN veröffentlichten dann im Jahr 2009 explizit eine Abhandlung über den Einsatz der Braunalge *Lessonia nigrescens* für Superkondensatoren [26]. Die Alge sei aufgrund ihrer biologischen Zusammensetzung ein sehr guter Ausgangsrohstoff, um nanostrukturierte Kohlenstoffe mit einer einstellbaren Porosität und gewünschten Oberflächenfunktionalitäten, einzig durch den Schritt einer Pyrolyse zu produzieren. Die chemische Zusammensetzung der Pflanze kann stark von der Erntezeit abhängen (vgl. Kapitel 3.1), jedoch enthält sie immer Kohlenhydrate (5 – 60 wt.%), Proteine (5 – 30 wt.%), Lipide (5 – 15 wt.%), Fasern (2 – 5 wt.%) und anorganische Asche (10 – 50 wt.%), die hauptsächlich aus Natrium-, Kalium-, Kalzium- und Magnesium-Derivaten besteht [26].

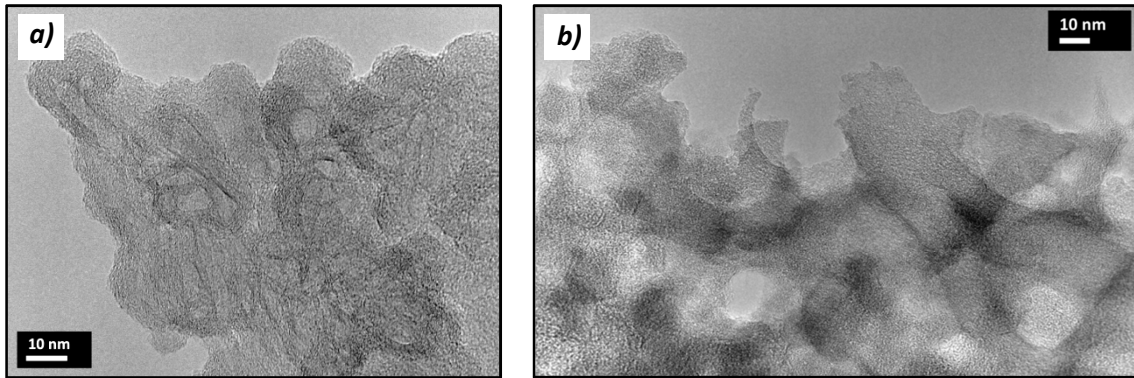


Abbildung 5.2: HRTEM-Aufnahmen der jeweils bei 600°C karbonisierten a) Alginsäure und b) des Natriumalginats [25]

Auch aufgrund des Vergleichs zweier unterschiedlicher Pyrolysetemperaturen von 600°C und 900°C, wird postuliert, dass die Karbonisierungstemperatur ein absoluter Schlüsselfaktor für die Kontrolle der physikalisch-chemischen Eigenschaften ist und auch nur darüber eingestellt werden können. Die zyklische Voltammetrie einer bei 600°C karbonisierten Braunalge lieferte den hohen Wert von 264 F/g in 1M H₂SO₄, bei einer BET-Oberfläche von 746 m²/g, im Vergleich zu der bei 900°C karbonisierten Probe, die nur 175 F/g, bei einer BET-Oberfläche von 1307 m²/g, erreichte. Die bei höherer Temperatur pyrolysierte Probe wurde auch in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN untersucht und erreichte dabei eine spezifische Kapazität von 94 F/g bei einer gepressten Elektrodendichte von 0.8 g/cm³. Zu hinterfragen bleibt hier dieser Wert der gepressten Elektrodendichte, da auch die bei 600°C pyrolysierte Probe laut der Veröffentlichung einen Wert von 0.79 g/cm³ aufweist [26]. Gemäß der thermogravimetrischen Analyse aus der vorangegangenen Veröffentlichung, findet zwischen der Temperatur von 600°C und 900°C noch ein Massenverlust von mehr als 20 % statt und die BET-Oberfläche hat sich nahezu verdoppelt, so dass ein sehr viel poröseres Material vorliegen muss. Allerdings werden keine genauen Angaben über die Bedingungen bei der Verdichtung des Aktivmaterials mit dem Binder gemacht, die durchaus einen entscheidenden Einfluss auf die Elektrodendichte haben können. Über die Porenradienverteilung der bei 900°C karbonisierten und temperierten Probe wird die Aussage getroffen, dass der größte Anteil der Poren im Bereich der Mikroporen liegt und auch ein gewisser Anteil an Mesoporen vorhanden ist. Auch hier wird erneut der Vergleich mit *Maxsorb* aufgeführt, wodurch postuliert wird, dass mit den aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* hergestellten Aktivkohlenstoffen mehr kompaktere Elektroden mit höherer Leistungs- und Energiedichte im organischen Elektrolyt entwickelt werden könnten als im Vergleich mit einem hochaktivierten Kohlenstoff, wie dem Material *Maxsorb*.

Im Jahr 2010 folgt noch eine Veröffentlichung zu der Braunalge *Lessonia nigrescens* über verstärkte Untersuchungen in wässrigen Elektrolyten für einen elektrochemischen Doppelschichtkondensator mit vergleichsweise hoher Spannung, von den Autoren BICHAT, RAYMUNDO-PIÑERO und BÉGUIN [27]. Dabei werden vor allem zwei Aktivkohlenstoffe miteinander verglichen, die aus der Braunalge einmal bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C (LN600) und einmal bei 750°C (LN750), mit einer Heizrate von 10 K/min und für 3 h hergestellt

wurden. Erneut wurde ein starkes Augenmerk auf die Analyse der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) gelegt. Es wurden wiederum drei Hauptgruppen identifiziert: Ether und Phenole (C – OR), Carboxylgruppen (– O – C = O) und Chinone und Ketone (C = O). Durch den Schritt der Erhöhung der Pyrolysetemperatur um 150°C reduziert sich deutlich der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der Probe, bei einer Porositätszunahme von 746 m²/g auf 1082 m²/g nach der BET-Theorie. Die elektrochemischen Kapazitätswerte werden in 1M H₂SO₄ für das Material LN600 mit 255 F/g, für LN750 mit 179 F/g und in 6M KOH für LN600 mit 201 F/g und für LN750 mit 188 F/g, angegeben. Der hohe Kapazitätswert in Schwefelsäure von LN600 wird über die Bildung von starken Pseudokapazitäten, die sich aufgrund von Sauerstoff-Oberflächenfunktionalitäten bilden, erklärt. Allerdings abhängig vom Elektrolyt, liefert das basische Kaliumhydroxid einen geringeren Pseudokapazitätsbeitrag als die Schwefelsäure, was den geringeren Kapazitätswert in diesem Elektrolytsystem der Probe LN600, begründet. Abschließend wird postuliert, dass beide wässrigen Elektrolyte durchaus geeignet sind für den Einsatz in Superkondensatoren basierend auf dem Aktivkohlenstoff aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* [27].

Diese drei veröffentlichten Schriften geben einen ersten Eindruck über den Einsatz des besonderen Aktivkohlenstoffs aus der spezifischen Algenart. Da auch in der vorliegenden Arbeit diese Pflanze als Ausgangsmaterial für Aktivkohlenstoffe detailliert untersucht wurde, wird sich zeigen, ob die eine oder andere Aussage bestätigt oder sogar widerlegt werden kann.

5.1.2 VORUNTERSUCHUNGEN VON ALGINSÄURE UND NATRIUMALGINAT

Aus dem biologischen Aufbau der Braunalge *Lessonia nigrescens* (vgl. Kapitel 3.1.2) ist bekannt, dass sie einen hohen Anteil an *Natriumalginat*, das Salz der *Alginsäure*, enthält. Wie im vorigen Kapitel beschrieben, postulierten RAYMUNDO-PIÑERO *et al.* [25], dass durch die reine Pyrolyse der Alge eine hohe Oberfläche generiert werden kann. Die ersten Untersuchungen wurden somit an den reinen biologischen Inhaltsstoffen der Alginsäure und dem Natriumalginat durchgeführt. Zu beweisen war die These, dass dieser biologische Baustein des Alginats eine hochporöse Kohlenstoffstruktur durch den alleinigen Schritt der Pyrolyse ausbildet. Die beiden reinen Substanzen wurden von der Firma SIGMA ALDRICH erworben und für die Karbonisierungen verwendet. Beide Substanzen wurden bei einer Endtemperatur von 950°C eine Stunde mit einer Aufheizrate von 5 K/min und einem Stickstofffluss von 10 L/min, pyrolysiert. Bereits bei der Betrachtung der beiden N₂-Isothermen aus der Gasadsorptionsanalyse (siehe *Abbildung 5.3*) wird deutlich sichtbar, dass die biologische Substanz des Natriumalginats die Eigenschaft der Oberflächenbildung besitzt. Im Vergleich zur reinen Alginsäure, generiert das Natriumalginat durch den alleinigen Schritt der Pyrolyse ein Gesamtporenvolumen (GPV) durch die *Gurvich*-Berechnung von 0.88 cm³/g, was in einer BET-Oberfläche von 967 m²/g resultiert. Das Adsorptionsvermögen der karbonisierten Alginsäure hingegen liegt nur bei einem sehr geringen Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* von 0.04 cm³/g und es konnte sich nur eine geringe BET-Oberfläche von 32 m²/g ausbilden (siehe *Tabelle 5.1*).

Neben den Auswertungen von der Oberfläche nach *BET* (S_{BET}), dem Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* ($\text{GPV}_{\text{Gurvich}}$), dem Mikroporenvolumen und der Mikroporenoberfläche mit der *V-t*-Methode ($\text{MiPV}_{\text{V-t, DeBoer}}$ und $\text{MiPO}_{\text{V-t, DeBoer}}$) sind auch diese Werte aus der Bestimmung mittels *QSDFT* (N_2 -Adsorption bei 77 K auf Kohlenstoff, Adsorptionsmodell für Schlitz- und Zylinderporen; S_{QSDFT} , $\text{GPV}_{\text{QSDFT}}$, $\text{MiPV}_{\text{QSDFT}}$ und $\text{MiPO}_{\text{QSDFT}}$) vergleichsweise in der Tabelle mit angegeben. Folglich ist alleinig das mit Natrium gebildete Salz der Alginsäure das chemische Reagenz, das die Selbstaktivierung während der Pyrolyse der Braunalge ermöglicht. Da die enthaltene Menge des Natriumalginats dem biologischen Wachstum der Pflanze unterliegt, sind starke Schwankungen in der Zusammensetzung des organischen Rohstoffes keine Seltenheit. Es kann nicht davon ausgegangen werden, dass die Herstellung der Aktivkohlenstoffe durch die reine Pyrolyse aus dieser Pflanze exakt reproduzierbar ist. Je mehr die Substanz des Alginats enthalten ist, desto höher wird die generierte Porosität durch die Pyrolyse sein.

Substanz	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	$\text{GPV}_{\text{Gurvich}}$ [cm ³ /g]	$\text{GPV}_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$\text{MiPV}_{\text{V-t, DeBoer}}$ [cm ³ /g]	$\text{MiPV}_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$\text{MiPO}_{\text{V-t, DeBoer}}$ [m ² /g]	$\text{MiPO}_{\text{QSDFT}}$ [m ² /g]
Alginsäure	32	28	0.04	0.03	0.01	0.01	23	20
Natriumalginat	967	877	0.88	0.64	0.36	0.28	796	661

Tabelle 5.1: Gasadsorptionswerte aus der Auswertung der jeweiligen N_2 -Isotherme für die karbonisierte Alginsäure und das karbonisierte Natriumalginat

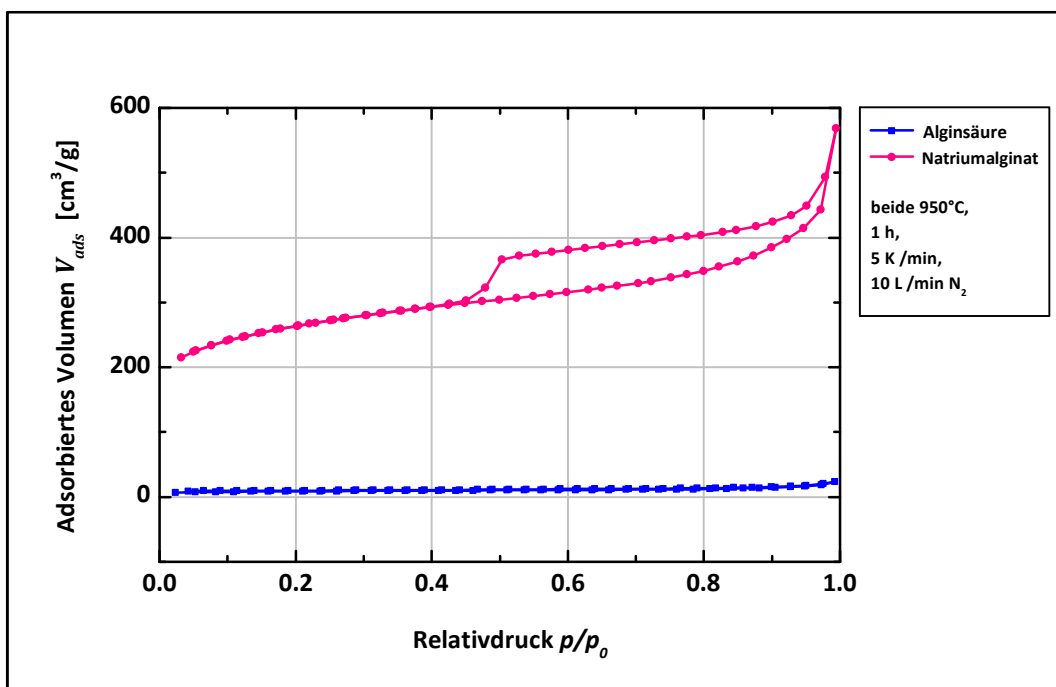


Abbildung 5.3: N_2 -Isothermen aus der Gasadsorption der karbonisierten Alginsäure (blau) und des karbonisierten Natriumalginats (rot)

Beide Kohlenstoffe wurden anschließend durch die zyklische Voltammetrie in dem Elektrolyt 1M TEABF₄/AN bis zu einer maximalen Spannung von 3.0 V elektrochemisch charakterisiert. Dabei ist nicht verwunderlich, dass nur der poröse Aktivkohlenstoff aus dem Natriumalginat eine akzeptable elektrostatische Anlagerung der Elektrolytionen zeigte. Die BET-Oberfläche von 967 m²/g erreichte immerhin in diesem organischen Elektrolytsystem eine spezifische Elektrodenkapazität von um die 75 F/g. Dagegen war der unporöse Kohlenstoff aus der Alginsäure ebenfalls zyklisierbar, aber erzielte nur eine spezifische Elektrodenkapazität von 4 F/g. Leider kann kein direkter Vergleich mit den Publikationen hergestellt werden, da diese ausschließlich eine elektrochemische Charakterisierung in wässrigen Elektrolyten vorgenommen haben. Aber absolut fragwürdig bleibt der veröffentlichte Kapazitätswert von 198 F/g in 1M H₂SO₄ bei einer BET-Oberfläche von nur 273 m²/g. All die gesammelten Erfahrungen aus der vorliegenden Arbeit mit dem Rohstoff der Braunalge lassen diesen Wert stark anzweifeln. Diese Ergebnisse aus den Voruntersuchungen der reinen Inhaltssubstanz der Braunalge *Lessonia nigrescens* zeigen ganz deutlich die einzigartige Wirkung dieser chemischen Zusammensetzung. Das Salz der Alginsäure ist tatsächlich in der Lage, durch die Pyrolyse ein poröses Kohlenstoffnetzwerk auszubilden, wodurch die anfängliche These bewiesen ist.

5.1.3 BESTIMMUNG DER PROZESSPARAMETER

Der erste Schritt für die Materialentwicklung eines hochporösen Kohlenstoffs aus dem organischen Rohstoff der Braunalge *Lessonia nigrescens* galt der Bestimmung der Prozessparameter, wie Pyrolysetemperatur, Haltezeit und Flussstärke des Spülgases (Stickstoff) im Ofen. Hierfür wurde die Software MODDE 9.0 zur Hilfe genommen, mit der statistische Versuchspläne (genannt „*Design of Experiment*“, **DoE**) automatisiert erarbeitet werden können, was die Versuchsanzahl wesentlich reduziert im Vergleich zur händischen Erarbeitung eines zeiteffizienten Versuchsplans. Der Anwender definiert die Parameter, die variiert werden und die charakteristischen Ergebnissenkenngrößen, nach denen dann letztendlich ausgewertet und optimiert werden soll. Im Falle der Braunalge lag die Variation der Temperatur zwischen 800 – 1100°C, der Haltezeit zwischen 60 – 180 Minuten und des Stickstoffflusses im Ofen zwischen 1.5 – 20 Liter pro Minute, wobei die Aufheizrate konstant bei 5 Kelvin pro Minute (K/min) gehalten wurde. Somit ermittelte die Software einen Versuchsplan mit einem Umfang von 13 Versuchen. Entscheidende Ergebnissenkenngrößen für ein karbonisiertes Material waren aus der Gasadsorption vor allem die BET-Oberfläche und das Mikroporenvolumen und aus der zyklischen Voltammetrie die spezifische und volumetrische Elektrodenkapazität. Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurden aber nicht nur die Versuche des statistischen Versuchsplans für *Lessonia nigrescens* durchgeführt, sondern auch zahlreiche andere Versuche. Die in den Diagrammen dargestellten Abhängigkeiten sind demzufolge aus der Gesamtheit aller durchgeführten Versuche entnommen worden. Bevor die Abhängigkeiten der Kenngrößen aus den weiteren Charakterisierungsmethoden, wie Elektrochemie, genauer betrachtet werden

können, galt zunächst die Aufmerksamkeit der Vergleiche zwischen den reinen Ofenparametern, wie niedriger und hoher Karbonisierungstemperatur, kleiner und großer Heizrate, kurzer und langer Haltezeit und geringem oder hohem Stickstofffluss. Anhand der Kenngrößen aus der Gasadsorption war gut erkennbar, welche Ofenprozessparameter in Hinblick auf eine hohe BET -Oberfläche (S_{BET}), ein hohes Gesamtporenvolumen (GPV), ein hohes Mikroporenvolumen (MiPV), ein moderates Mesoporenvolumen (MePV) und eine hohe Mikroporenoberfläche (MiPO) die optimalen Einstellungen sind. Ein entscheidender Einflussfaktor auf die Ausbildung der porösen Struktur kann die Heizrate sein, was auch in zahlreichen Veröffentlichungen genauer beleuchtet wird [275 – 278]. Da nur eine geringe Variation im Bereich von 1 – 5 K/min möglich war, wurden bei einer hohen Karbonisierungstemperatur von 1100°C, einer Haltezeit von 1 Stunde und einem mittleren Stickstofffluss von 10 L/min die Heizraten 1, 2, 3 und 5 K/min im Ofen durchgeführt. In *Abbildung 5.4* sind die Stickstoff-Isothermen (N_2 -Isothermen) der vier Kohlenstoffe aus der Braunalge in Abhängigkeit der Heizrate gezeigt. Das höchste adsorbierte Gasvolumen wurde bei der höchsten Heizrate von 5 K/min erreicht, im Vergleich zu niedrigeren. Wie der *Tabelle 5.2* zu entnehmen ist, steigen mit Zunahme der Heizrate von 1 auf 5 K/min auch die BET -Oberfläche, das Gesamtporenvolumen und die Mikroporenoberfläche. Ihre höchsten Werte besitzen sie bei der ofenbedingt maximalen Heizrate von 5 K/min. Damit wurde angenommen, dass die maximale Heizrate den Kohlenstoff in Richtung der gewünschten Eigenschaften hin beeinflusst.

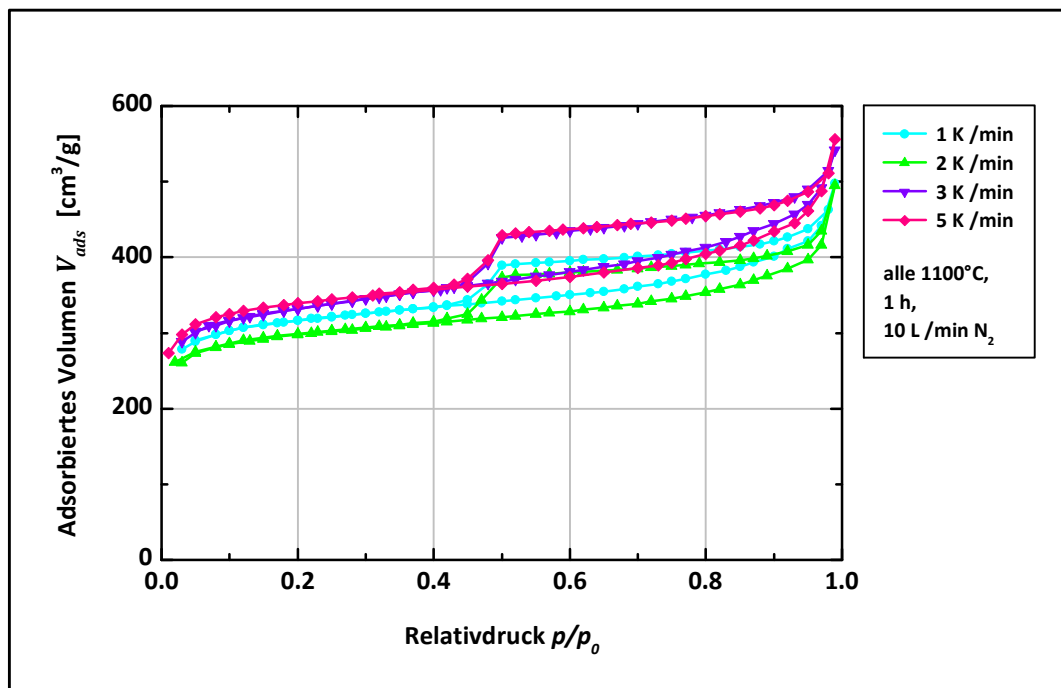


Abbildung 5.4: N_2 -Isothermen von der karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens* in Abhängigkeit der Heizrate von 1, 2, 3 und 5 K/min

Heizrate [K/min]	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	$\text{GPV}_{\text{Gurvich}}$ [cm ³ /g]	$\text{GPV}_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$\text{MiPV}_{\text{V-L, DeBoer}}$ [cm ³ /g]	$\text{MiPV}_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$\text{MePV}_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$\text{MiPO}_{\text{V-L, DeBoer}}$ [m ² /g]	$\text{MiPO}_{\text{QSDFT}}$ [m ² /g]
1	1213	1108	0.77	0.63	0.43	0.41 (65 %)	0.22 (35 %)	1050	994 (90 %)
2	1141	1052	0.77	0.60	0.41	0.39 (65 %)	0.21 (35 %)	1009	950 (90 %)
3	1263	1203	0.84	0.71	0.46	0.42 (59 %)	0.29 (41 %)	1086	1049 (87 %)
5	1317	1328	0.86	0.79	0.44	0.43 (54 %)	0.36 (46 %)	1131	1182 (89 %)

Tabelle 5.2: Gasadsorptionswerte der Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*, hergestellt mit unterschiedlichen Heizraten (siehe Abbildung 5.4)

Nach der Heizrate sollte die geeignetste Pyrolysetemperatur bestimmt werden, was auch von den Grundvoraussetzungen des *Carbolite*-Ofens abhängig war. Dieser war maximal bei einer Temperatur von 1200°C laut Hersteller zu betreiben, um aber kein Schadensrisiko der Heizelemente einzugehen, war das Maximum auf 1100°C festgelegt. Somit wurde eine Pyrolyse von *Lessonia nigrescens* mit einer Heizrate von 5 K/min, einer Haltezeit von 60 Minuten, einem mittleren Stickstofffluss von 10 L/min und den Temperaturen 650, 700, 900 und 1100°C durchgeführt. In *Abbildung 5.5* ist deutlich erkennbar, dass die N₂-Isotherme des Kohlenstoffs der höchsten Temperatur am meisten Gasvolumen adsorbieren kann. Die *BET*-Oberfläche beträgt bei einer Pyrolysetemperatur von 650°C gerade einmal 679 m²/g und kann durch die Erhöhung der Temperatur um 450°C auf einen Wert von 1317 m²/g gesteigert werden. Die Steigerung der zugänglichen *BET*-Oberfläche um nahezu 100 % spiegelt sich auch in den Werten des Gesamt- und Mikroporenvolumens wieder. Das anfängliche Porenvolumen (nach *Gurvich*) der gesamten Kohlenstoffporosität von 0.5 cm³/g lag nach der Temperaturerhöhung bei einem Wert von 0.86 cm³/g (vgl. *Tabelle 5.3*). Die maximale Temperatur von 1100°C für die Pyrolyse sollte auch der Prozessparameter der Wahl sein, in Hinblick auf die Erhöhung des Mikroporenvolumens, denn wie in späteren Kapiteln ersichtlich, spielt die Ausprägung des Mikroporenvolumens eine Schlüsselrolle für die Leistungsgenerierung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator.

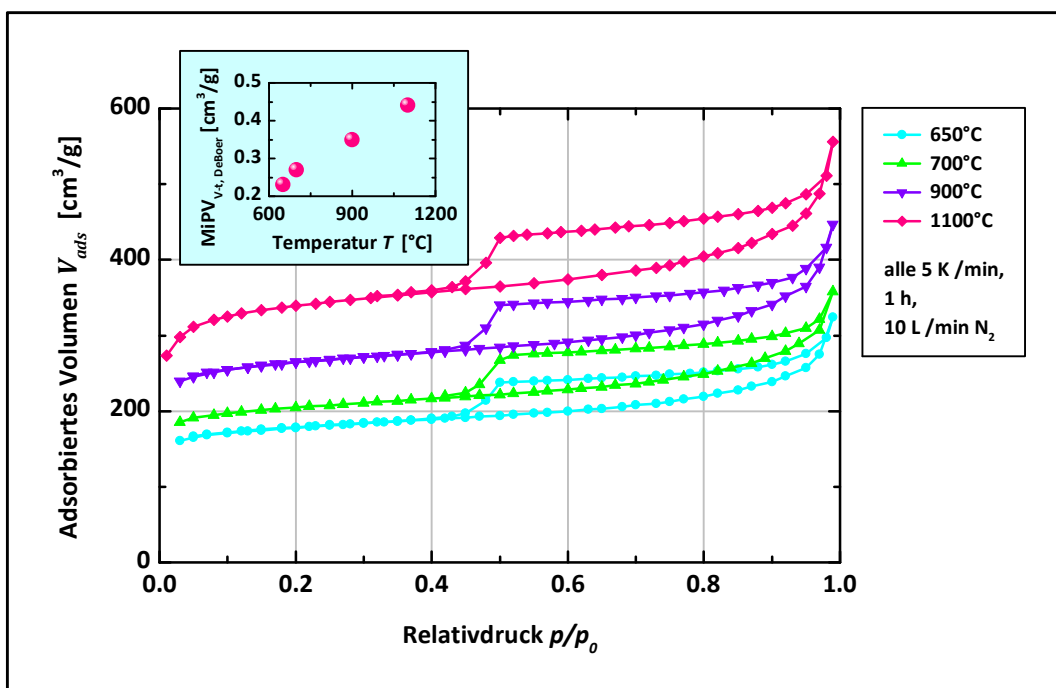


Abbildung 5.5: N_2 -Isothermen der karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens* in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur von 650, 700, 900 und 1100°C; Einschub: Abhängigkeit des Mikroporenvolumens nach der V-t-Methode von der Pyrolysetemperatur

Die Steigerung des Mikroporenvolumens kann mit Hilfe der Porenradienverteilungen für Mikro- und Mesoporen der einzelnen Materialien optisch veranschaulicht werden (vgl. *Abbildung 5.6*). Erst durch die Erhöhung der Pyrolysetemperatur entsteht in der Kohlenstoffmatrix neben der Mikroporenklasse bei dem Radius von 0.25 – 0.30 nm eine weitere bei dem Radius von 0.41 nm. Diese Mikroporen bilden sich bei einer Temperatur von 650°C gar nicht erst aus, d.h. die erhöhte Temperatur ermöglicht eine verstärkte Aktivierung durch das enthaltene Natriumalginat, was zusätzliche Mikroporen hervorbringt. Auch die Porenradienverteilung der Mesoporen zeigt eine Zunahme des adsorbierten Volumens mit Erhöhung der Temperatur, vor allem bei der maximalen Temperatur von 1100°C.

Temperatur [°C]	S_{BET} [m^2/g]	S_{QSDFT} [m^2/g]	$GPV_{Gurvich}$ [cm^3/g]	GPV_{QSDFT} [cm^3/g]	$MiPV_{V-t, DeBoer}$ [cm^3/g]	$MiPV_{QSDFT}$ [cm^3/g]	$MePV_{QSDFT}$ [cm^3/g]	$MiPO_{V-t, DeBoer}$ [m^2/g]	$MiPO_{QSDFT}$ [m^2/g]
650	679	741	0.50	0.47	0.23	0.23 (49 %)	0.24 (51 %)	565	669 (90 %)
700	781	862	0.55	0.44	0.27	0.27 (61 %)	0.17 (39 %)	674	794 (92 %)
900	1014	1165	0.69	0.64	0.35	0.35 (55 %)	0.29 (45 %)	871	1075 (92 %)
1100	1317	1328	0.86	0.79	0.44	0.43 (54 %)	0.36 (46 %)	1131	1182 (89 %)

Tabelle 5.3: Gasadsorptionswerte der Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*, hergestellt mit unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen (siehe *Abbildung 5.5*)

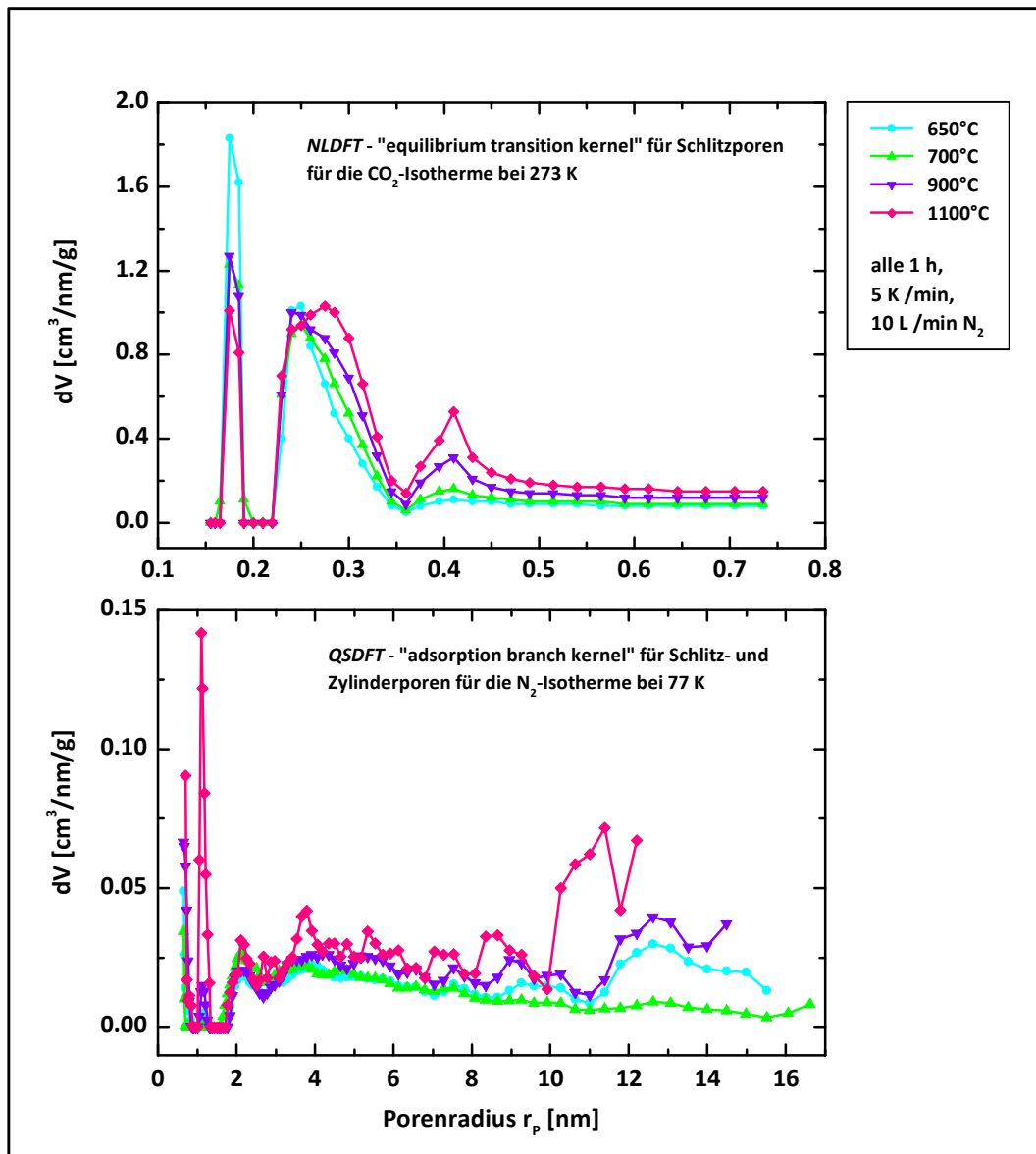


Abbildung 5.6: Die Mikro- (oben) und Meso-Porenradienverteilung (unten) der karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens* in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur von 650, 700, 900 und 1100°C

Da bereits zwei von vier Ofenparametern genauer untersucht wurden, sollten auch Extremwerte der Haltezeit und des Stickstoffflusses durchgeführt werden. In *Abbildung 5.7* werden die beiden Haltezeiten 30 und 60 Minuten miteinander verglichen, bei einer Pyrolysetemperatur von 1100°C, einer Heizrate von 5 K/min und einem Stickstofffluss von 10 L/min. Auf den ersten Blick scheinen die beiden N₂-Isothermen nahezu deckungsgleich zu sein, doch die Werte aus der Gasadsorption lassen erkennen, dass die kürzere Haltezeit von 30 Minuten ein tendenziell höheres Mikroporenvolumen erzielt.

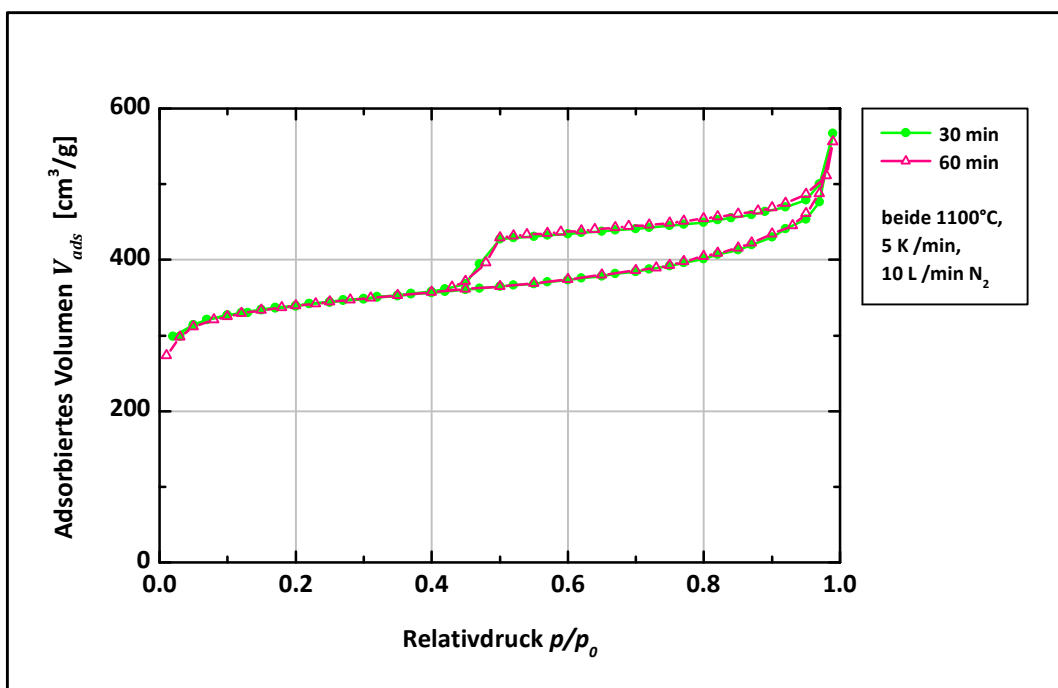


Abbildung 5.7: N_2 -Isothermen der karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens* in Abhängigkeit der Haltezeit von 30 und 60 min

Haltezeit [min]	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	$GPV_{Gurvich}$ [cm ³ /g]	GPV_{QSDFT} [cm ³ /g]	$MiPV_{V-t, DeBoer}$ [cm ³ /g]	$MiPV_{QSDFT}$ [cm ³ /g]	$MePV_{QSDFT}$ [cm ³ /g]	$MiPO_{V-t, DeBoer}$ [m ² /g]	$MiPO_{QSDFT}$ [m ² /g]
30	1303	1223	0.88	0.69	0.47	0.45 (65 %)	0.24 (35 %)	1155	1113 (91 %)
60	1317	1328	0.86	0.79	0.44	0.43 (54 %)	0.36 (46 %)	1131	1182 (89 %)

Tabelle 5.4: Gasadsorptionswerte der Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*, hergestellt mit unterschiedlichen Haltezeiten (siehe Abbildung 5.7)

Als vierter ausstehender Parameter der Pyrolyse im *Carbolite*-Ofen existiert die Spülggeschwindigkeit des Inertgases. Variationen im Bereich von minimal 1.5 L/min und maximal 20 L/min Spülfluss waren möglich, wobei jedoch der Maximalwert bedingt einsetzbar war, da pulverförmige Proben bei dieser Flussstärke leicht ausgetragen werden. Für die Betrachtung der Abhängigkeit der N_2 -Isotherme vom Stickstofffluss (siehe Abbildung 5.8) wurde somit ein mittlerer Fluss von maximal 10 L/min gewählt. Bei einer niedrigeren Pyrolysetemperatur von 700°C ist kein deutlicher Einfluss des unterschiedlichen Flusses im Ofen erkennbar. Allerdings bei der hohen Karbonisierungstemperatur von 1100°C ist eine deutliche Erhöhung des adsorbierten Gasvolumens bei der N_2 -Isotherme bei dem höheren Fluss von 10 L/min zu verzeichnen. Die Auswertung aus der Gasadsorption zeigt sowohl für die *BET*-Oberfläche, die Mikroporenoberfläche und das Mikroporenvolumen einen höheren Wert bei höherem Stickstofffluss im Vergleich zu einem sehr niedrigen Fluss von nur 1.5 L/min. Begründet ist dies durch den besseren Abtransport der sich bildenden gasförmigen Komplexe, die dann meist am

kalten Endstück des Ofenrohrs kondensieren und so nicht mehr mit der porösen Kohlenstoffprobe in Kontakt kommen. Ist der Fluss dagegen zu gering, können sich die gasförmigen Verbindungen wieder auf die Probe niederschlagen und das zugängliche poröse System verschließen, womit auch ein geringeres adsorbiertes Gasvolumen erklärbar ist.

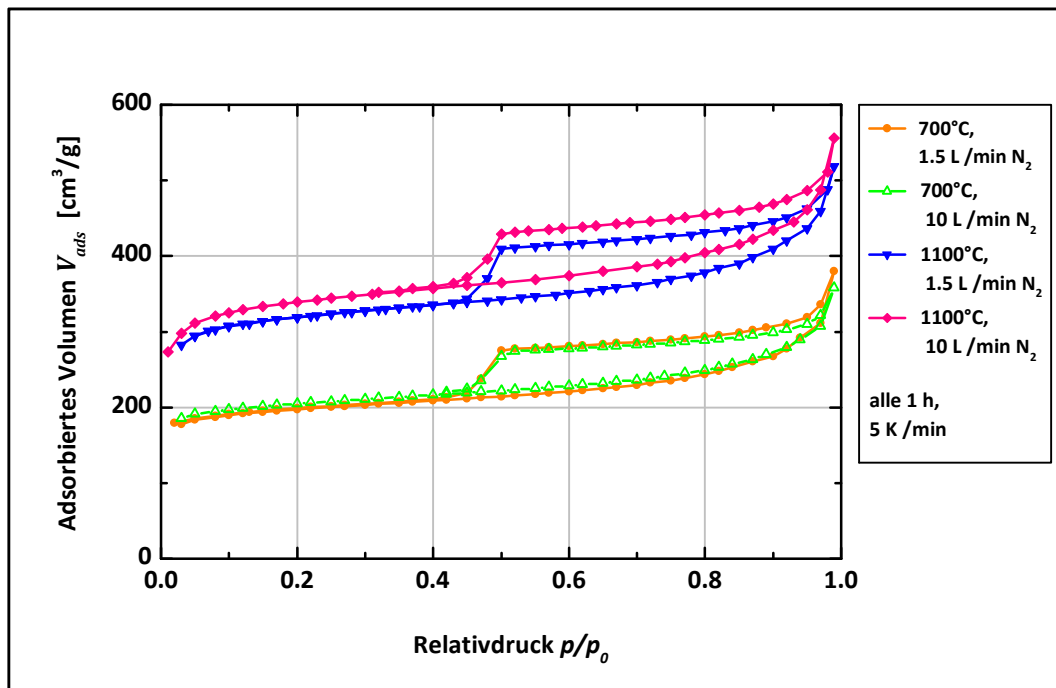


Abbildung 5.8: N_2 -Isothermen der karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens* in Abhängigkeit des Stickstoffflusses im Pyrolyseofen bei 700°C mit 1.5 und 10 L/min und bei 1100°C ebenfalls bei 1.5 und 10 L/min

Temp. [°C], Fluss [L/min]	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	$GPV_{Gurvich}$ [cm ³ /g]	GPV_{QSDFT} [cm ³ /g]	$MIpV_{V-t, DeBoer}$ [cm ³ /g]	$MIpV_{QSDFT}$ [cm ³ /g]	$MePV_{QSDFT}$ [cm ³ /g]	$MIPO_{V-t, DeBoer}$ [m ² /g]	$MIPO_{QSDFT}$ [m ² /g]
700, 1.5	752	828	0.59	0.45	0.25	0.26 (44 %)	0.33 (56 %)	634	757 (91 %)
700, 10.0	781	862	0.55	0.44	0.27	0.27 (61 %)	0.17 (39 %)	674	794 (92 %)
1100, 1.5	1228	1297	0.80	0.74	0.42	0.42 (57 %)	0.32 (43 %)	1063	1182 (91 %)
1100, 10.0	1317	1328	0.86	0.79	0.44	0.43 (54 %)	0.36 (46 %)	1131	1182 (89 %)

Tabelle 5.5: Gasadsorptionswerte der Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*, hergestellt mit unterschiedlichen N_2 -Flüssen im Pyrolyseofen (siehe Abbildung 5.8)

Zusammenfassend für die Veranschaulichung der Prozessparameter für die Pyrolyse kann festgehalten werden, dass in Anbetracht der charakteristischen Werte aus der Physisorptionsanalyse, eine hohe Heizrate von 5 K/min, eine hohe Temperatur von 1100°C, ein hoher Stickstofffluss von 10 L/min und eine kürzere Haltezeit im Bereich bis zu einer Stunde die besten Ergebnisse für die karbonisierten, porösen Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* liefern.

5.1.4 GASADSORPTIONSANALYSE

Im nachstehenden Kapitel werden die Abhängigkeiten der Gasadsorptionskennwerte, wie *BET*-Oberfläche, Gesamtporen- und Mikroporenvolumen für die Braunalge *Lessonia nigrescens* aufgezeigt. In *Abbildung 5.9* sind alle bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführten Karbonisierungen von *Lessonia nigrescens* in Abhängigkeit der Oberflächen nach der *BET*-Theorie und dem *QSDFT* Adsorptionsmodell für Schlitz- und Zylinderporen aus der N_2 -Isotherme bei 77 K gezeigt. Ab einer Pyrolysetemperatur von 600°C steigt die sich bildende poröse Oberfläche kontinuierlich an. Die Selbstaktivierung durch das biologische Inhaltsreagenz Natriumalginat ist eine stark endotherme Reaktion und benötigt für ihren vollen Ablauf eine hohe Wärmezufuhr. Da die apparativen Möglichkeiten auf eine Maximaltemperatur von 1100°C beschränkt waren, konnte der weitere Verlauf der Oberflächenbildung bei höheren Temperaturen nicht untersucht werden. Allerdings lässt der Verlauf der Abhängigkeit vermuten, dass es zu einem Sättigungsverhalten kommt und die Oberfläche sich nicht linear mit der Temperatursteigerung erhöht. Auch das enthaltene Natriumalginat ist ab einem bestimmten Zeitpunkt vollständig umgesetzt, so dass keine weitere Oberflächengenerierung mehr stattfinden kann. Bei der Startpyrolysetemperatur von 600°C konnten bereits Oberflächen im Bereich von 300 – 600 m²/g ausgebildet werden. Die kontinuierliche Steigerung der Temperatur bis auf ihren fast doppelten Wert führte auch zu einer Erhöhung der Oberflächenwerte, zum Beispiel wurden bei 800°C zwischen 900 – 1200 m²/g erreicht und die höchsten Oberflächen von über 1200 m²/g wurden mehrfach ab einer Karbonisierungstemperatur von 950°C erreicht.

Der tendenzielle Verlauf der einzelnen Experimentpunkte erlaubt die Vermutung, dass Pyrolyseöfen mit höherer Wärmezufuhr noch höhere *BET*-Oberflächen durch die Karbonisierung der Alge realisieren könnten und ab einer bestimmten Temperatur keine Erhöhung der Oberfläche mehr erreichbar ist.

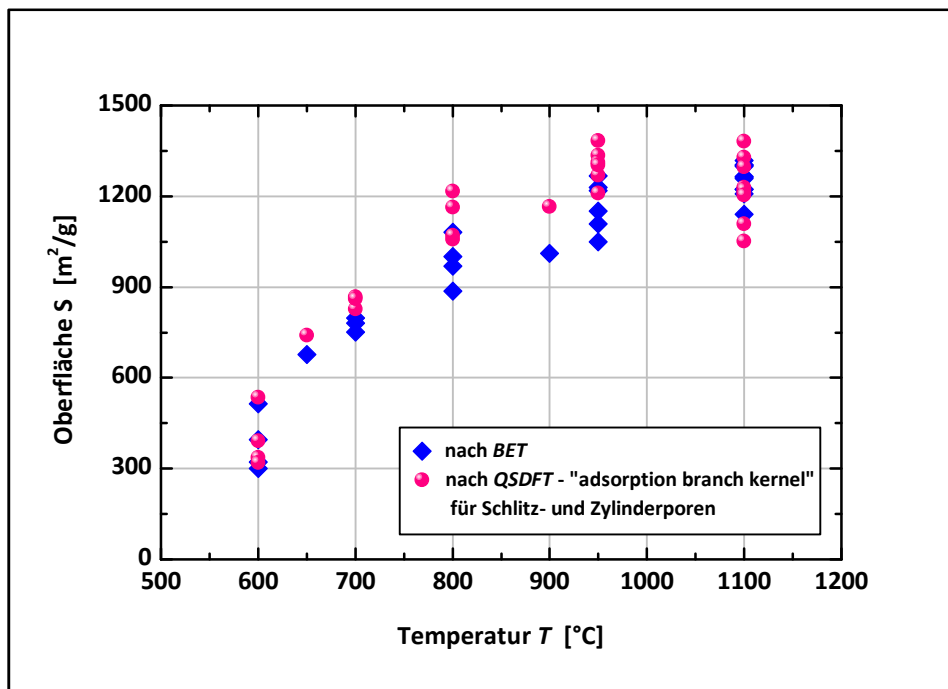


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der Oberfläche nach BET und QSDFT von der Pyrolyse-temperatur im Carbolite-Ofen aller hergestellten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

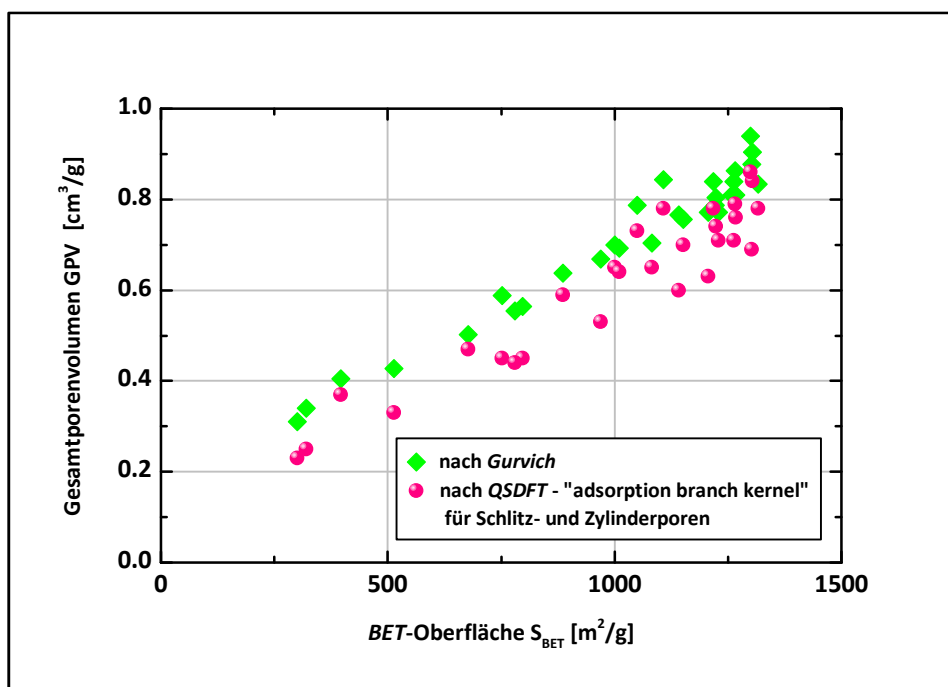


Abbildung 5.10: Abhängigkeit des Gesamtporenvolumens nach Gurvich und QSDFT von der BET-Oberfläche aller hergestellten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Die ausgebildeten Volumina des gesamten Porensystems der rein pyrolysierten Braunalge nach der Berechnung von *Gurvich* und dem *QSDFT* Adsorptionsmodell für Schlitz- und Zylinderporen sind in Abhängigkeit der *BET*-Oberfläche in *Abbildung 5.10* gezeigt. Ab einem Wert von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ steigt das Gesamtporenvolumen von anfänglich $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ linear bis zu den dreifachen Werten auf $0.94 \text{ cm}^3/\text{g}$ an. Folglich konnte bei einer Vervierfachung der *BET*-Oberfläche eine Verdreifachung des Volumens erreicht werden. Deutlich zeichnet sich ab, dass das Gesamtporenvolumen ab Werten oberhalb einer *BET*-Oberfläche von $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ auch am höchsten ausgebildet ist mit Werten von über $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Der Teilbereich des Mikroporenvolumens vom Gesamtporenvolumen zeigt dagegen ganz eindeutig eine lineare Abhängigkeit von der *BET*-Oberfläche (siehe *Abbildung 5.11*) für die beiden Auswertungen der *V-t*-Methode und der *QSDFT*. Dies bedeutet, dass je höher die Oberfläche generiert werden kann, desto höher ist auch der poröse Anteil der kleinsten Poren. Das maximale Mikroporenvolumen konnte nach der *V-t*-Methode (*DeBoer*) für den Rohstoff der Alge mit einem Wert von $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ bei einer *BET*-Oberfläche von $1317 \text{ m}^2/\text{g}$ durch den alleinigen Schritt der Pyrolyse erreicht werden.

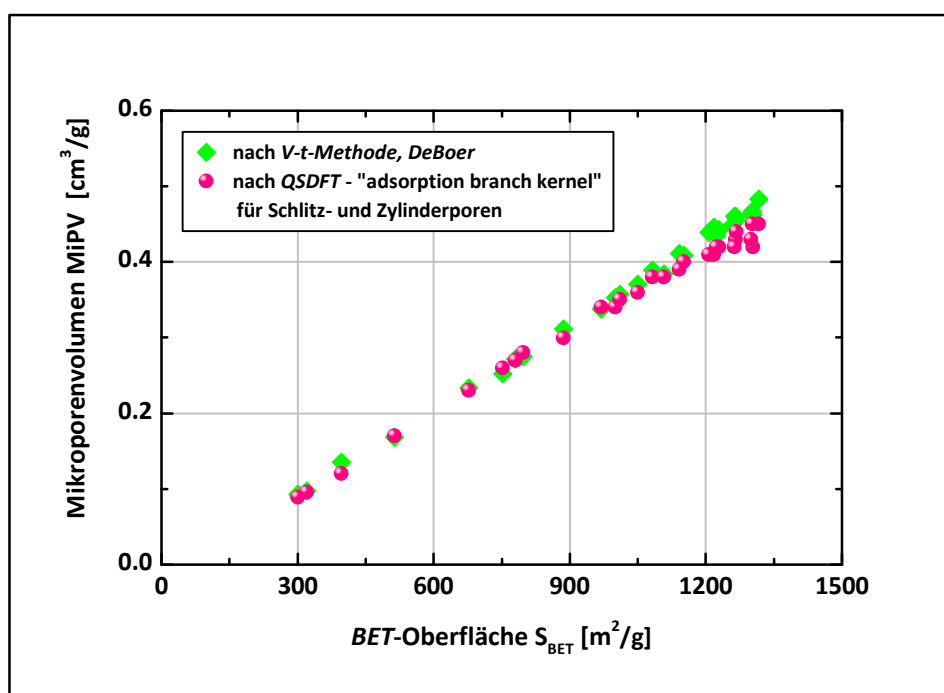


Abbildung 5.11: Abhängigkeit des Mikroporenvolumens nach der *V-t*-Methode und der *QSDFT* von der *BET*-Oberfläche für alle durch die Pyrolyse hergestellten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

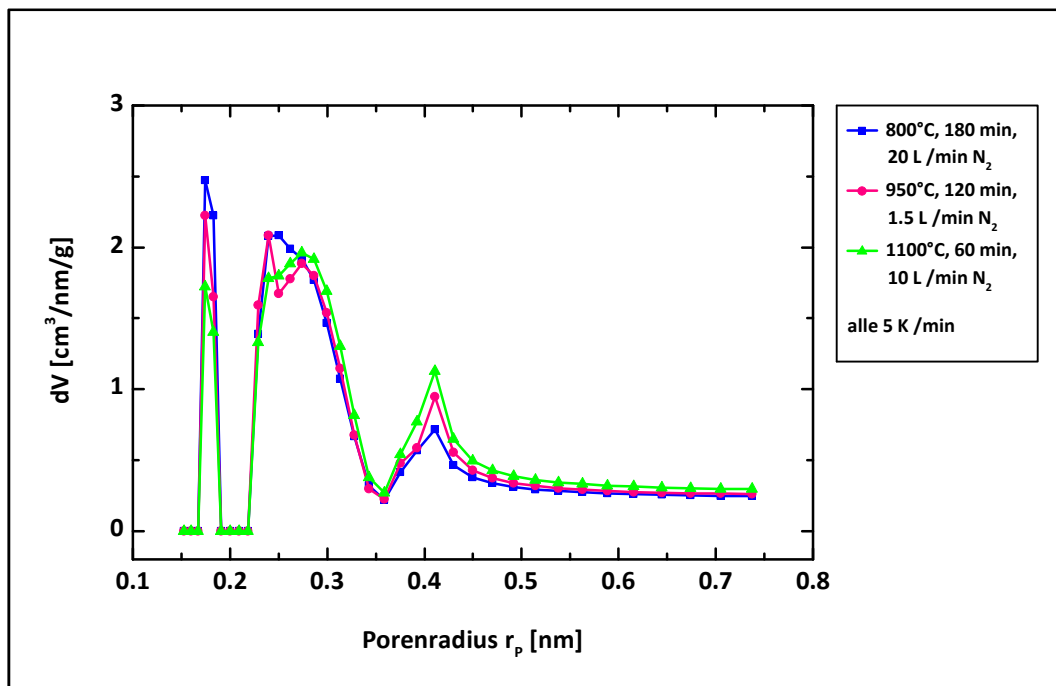


Abbildung 5.12: Exemplarische Porenradienverteilungen im Mikroporenbereich für drei bei unterschiedlichen Pyrolysebedingungen hergestellte Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Interessant ist auch die Ausbildung der Mikroporenklassen während der Pyrolyse der Braunalge. In *Abbildung 5.12* sind exemplarisch drei Porenradienverteilungen im Mikroporenbereich aus allen karbonisierten Algen mit komplett unterschiedlichen Pyrolysebedingungen dargestellt. Anfänglich lag die Idee darin, dass sich die Eigenschaften des hergestellten Aktivkohlenstoffs im Mikroporenbereich allein durch die Variation der Pyrolysebedingungen einstellen lassen. Doch hier ist anhand dieser drei Porenradienverteilungen erkennbar, dass unabhängig von Temperatur, Haltezeit oder Stickstofffluss im Ofen, sich im Bereich der Mikroporen immer exakt drei charakteristische Klassen bilden. Die aller kleinsten besitzen einen Radius mit weniger als 0.2 nm, dann folgt der größte Mikroporenanteil mit einem Radius von 0.26 nm und die dritte Klasse liegt bei einem Porenradius von 0.41 nm. Was sich ändert, ist lediglich der jeweilige Anteil der Porenklasse durch die veränderten Bedingungen. So nimmt beispielsweise der Anteil der aller kleinsten Mikroporen mit steigender Temperatur ab, wobei der Anteil bei einem Radius mit 0.41 nm mit steigender Temperatur leicht zunimmt. Diese Verteilung, wie sie hier zu sehen ist, war auch für alle anderen Materialien absolut charakteristisch, was natürlich die Frage aufwirft, ob dies auch durch die Messmethode der Gasadsorption mit CO₂ an sich hervorgerufen wird. Somit bleibt ungewiss, ob die Verteilung tatsächlich der realen Verteilung der Mikroporen entspricht oder ob auch ein Faktor der Messmethode eine Rolle spielt. Da allerdings alle Verteilungen gleich gemessen wurden, lassen sie sich untereinander für die unterschiedlichen Kohlenstoffe miteinander vergleichen. Würde es sich tatsächlich um die reale Abbildung der Mikroporenradienverteilung handeln, muss

davon ausgegangen werden, dass eine Veränderung der Pyrolysetemperatur, des Stickstoffflusses im Ofen oder der Haltezeit während der Pyrolyse, keine wesentlichen Veränderungen bei den Materialeigenschaften im Mikroporenbereich hervorrufen kann. Folglich können durch eine Pyrolyse der Braunalge die Eigenschaften nicht beliebig in Bezug auf die Anwendung angepasst werden. Um allerdings doch noch wesentliche Unterschiede zwischen den Aktivkohlenstoffen zu erzeugen, behelf man sich der nachträglichen Aktivierung, die in untenstehenden Kapiteln detaillierter beleuchtet wird.

Zusammenfassend konnten für die drei wichtigsten Kenngrößen aus der Gasadsorption, der Oberfläche, das Gesamtporen- und Mikroporenvolumen eindeutige Zusammenhänge herausgearbeitet werden. Bei der höchsten Pyrolysetemperatur ist die generierte Oberfläche am höchsten und in diesem Fall ist auch das Gesamt- bzw. Mikroporenvolumen am höchsten. Jedoch nicht zufriedenstellend war die immer gleich bleibende Mikroporenradienverteilung trotz starker Variationen in den Pyrolysebedingungen.

5.1.5 ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF₄/AN

Alle hergestellten Kohlenstoffpulver aus der Braunalge wurden anschließend neben der Gasadsorption auch elektrochemisch im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN vermessen. Dadurch konnten folgende Kenngrößen ermittelt und mit den Kenngrößen der Gasadsorption korreliert werden: gepresste Materialdichte ρ_{Pellet} , spezifische Elektrodenkapazität \tilde{C}_e und volumetrische Elektrodenkapazität $C_{\text{vol.}}$. Großes Interesse liegt dabei in der Abhängigkeit der Kapazitätswerte von dem Mikroporenvolumen der porösen Kohlenstoffe. Gezeigt ist in *Abbildung 5.13* der Zusammenhang zwischen der spezifischen Elektrodenkapazität in 1M TEABF₄/AN und dem Mikroporenvolumen nach der V-t-Methode (DeBoer). Erkennbar ist, dass bei den höchsten Volumina um die 0.45 cm³/g ebenfalls die höchsten Kapazitäten von 90 – 100 F/g erreicht werden. Da das Mikroporenvolumen direkt mit der BET-Oberfläche verknüpft ist (vgl. *Abbildung 5.11*), ist auch die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der BET-Oberfläche nahezu identisch, wie der Einschub der *Abbildung 5.13* zeigt. Bei maximalen BET-Oberflächen kann die maximale spezifische Elektrodenkapazität in 1M TEABF₄/AN für die Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* erreicht werden.

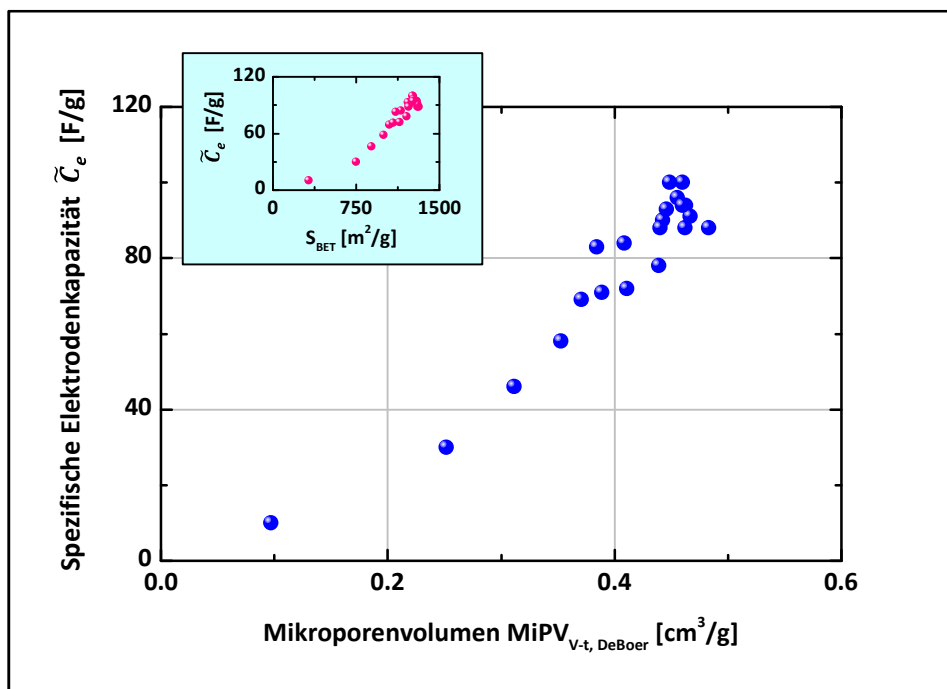


Abbildung 5.13: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität in 1M TEABF₄/AN von dem Mikroporenvolumen nach der V-t-Methode (DeBoer) für alle elektrochemisch vermessenen Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*; Einschub: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der BET-Oberfläche

Des Weiteren ist in *Abbildung 5.14* die Abhängigkeit der Pellettdichte von dem Mikroporenvolumen nach der V-t-Methode (DeBoer) gezeigt. Mit zunehmender Porosität, das heißt je höher das Mikroporenvolumen ist, desto geringer ist auch die Materialdichte, im gepressten wie auch im ungepressten Zustand. Bei einem sehr geringen Volumen der Mikroporen von unter $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ waren gepresste Elektrodendichten von über 0.8 g/cm^3 möglich, doch bei gesteigerter Mikroporosität von über $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ waren die Pellettdichten deutlich geringer bei Werten um die 0.6 g/cm^3 .

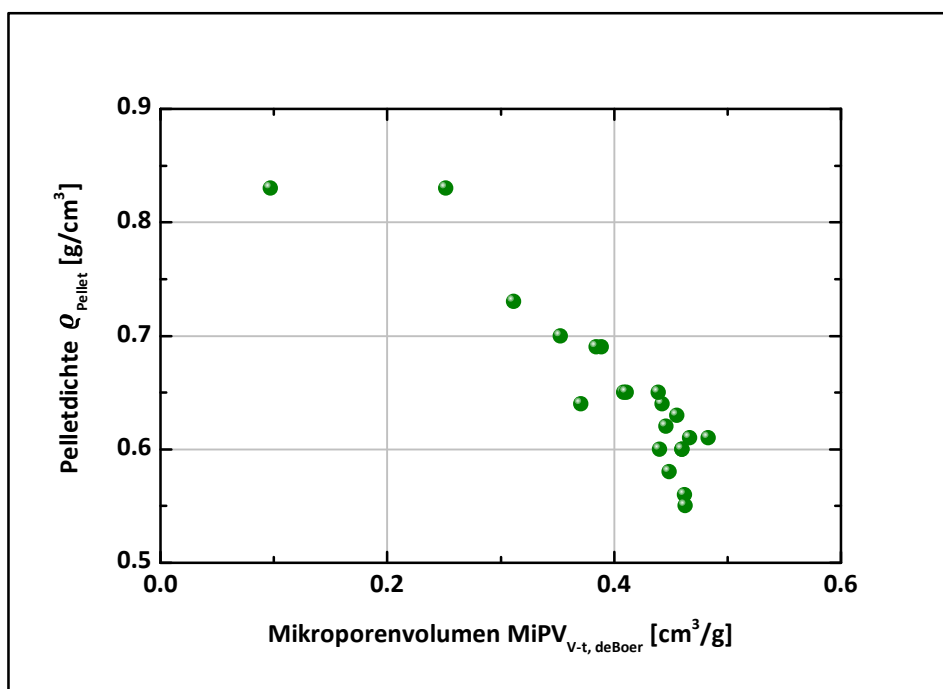


Abbildung 5.14: Abhängigkeit der Pellettdichte von dem Mikroporenvolumen nach der V-t-Methode (DeBoer) für alle elektrochemisch vermessenen Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Um den Wert der volumetrischen Elektrodenkapazität zu erhalten, existieren unterschiedliche Möglichkeiten der Berechnung. Beispielsweise dividieren *BÉGUIN*, *RAYMUNDO-PIÑERO* und *FRACKOWIAK* [279] den Wert der spezifischen Kapazität durch das über die Theorie von *Dubin*-*Radushkevich* ermittelte Mikroporenvolumen und erhalten damit die Werte für die volumetrische Kapazität. In der vorliegenden Arbeit wurde generell die Pellettdichte mit dem Wert der spezifischen Elektrodenkapazität multipliziert und somit die volumetrische Elektrodenkapazität ermittelt. In *Abbildung 5.15* ist die volumetrische gegen die spezifische Elektrodenkapazität im organischen Elektrolyt $1\text{M TEABF}_4/\text{AN}$ für alle elektrochemisch vermessenen Aktivkohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* aufgetragen. Sehr gut erkennbar ist die lineare Abhängigkeit dieser beiden Kenngrößen. Ist die spezifische Elektrodenkapazität am höchsten, so zeigt auch die volumetrische Elektrodenkapazität ihre höchsten Werte. Bei einer spezifischen Elektrodenkapazität von 100 F/g konnte eine volumetrische Elektrodenkapazität von 60 F/cm^3 erreicht werden, was einer Pellettdichte von 0.6 g/cm^3 entspricht.

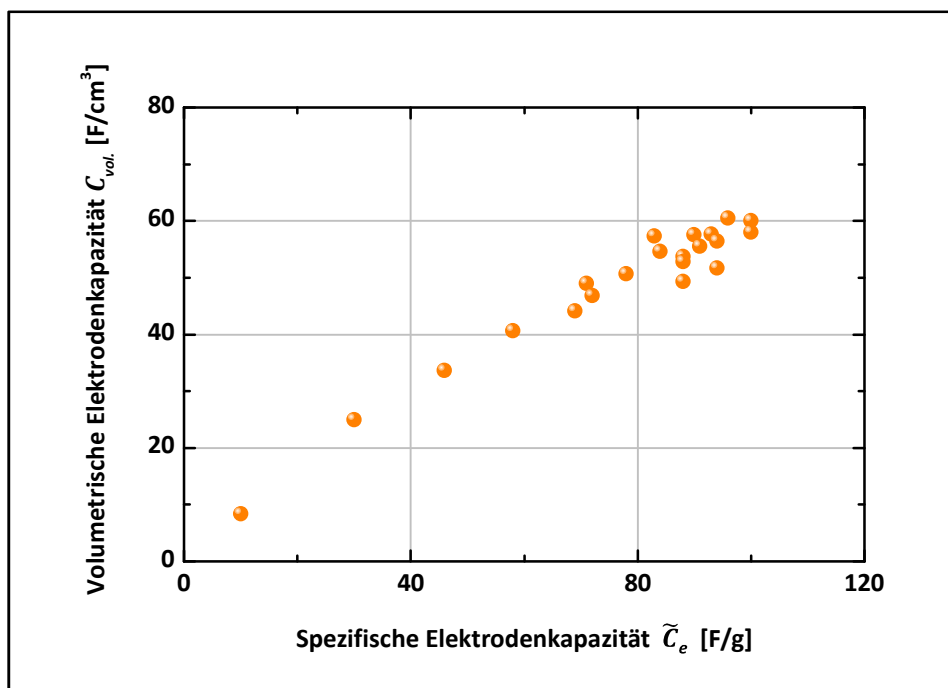


Abbildung 5.15: Abhängigkeit der volumetrischen Elektrodenkapazität von der spezifischen Elektrodenkapazität in 1M TEABF₄/AN für alle elektrochemisch vermessenen Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Auch für die Kenngrößen der elektrochemischen Charakterisierung konnten für die Aktivkohlenstoffe der pyrolysierten Braunalge eindeutige Zusammenhänge gezeigt werden. Bei dem höchsten Mikroporenvolumen sind die spezifische Elektrodenkapazität im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN und damit auch die volumetrische Elektrodenkapazität am höchsten.

5.1.6 AKTIVIERUNG MIT NATRIUMALGINAT

Die Selbstaktivierung der Braunalge *Lessonia nigrescens* während der Pyrolyse kann eindeutig dem biologischen Inhaltsstoff Natriumalginat zugeordnet werden. Somit galt eine weitere Idee der zusätzlichen Beimischung des Natriumalginats zu dem bereits pyrolysierten Kohlenstoffpulver aus der Alge. Hierfür wurde ein Ausgangskohlenstoffpulver verwendet, bei dem die Braunalge bei einer Temperatur von 1100°C, einer Heizrate von 5 K/min, einem Stickstofffluss im Ofen von 10 L/min und einer Haltezeit von 1 h pyrolysiert wurde. Dieser hergestellte Aktivkohlenstoff wurde anschließend mit dem Natriumalginatpulver, das bereits auch für die Vorversuche verwendet wurde (vgl. Kapitel 5.1.2), in zwei unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen homogen vermischt. Einmal wurde der gleiche und einmal der doppelte Massenanteil (Einheit *engl. weight*, Abkürzung [wt.]) an Natriumalginatpulver wie Kohlenstoffpulver verwendet. Anschließend wurden die Mischungen jeweils bei einer Karbonisierungstemperatur von 900°C, einer Heizrate von 5 K/min, einem Stickstofffluss von 5 L/min und einer Haltezeit von 1 h aktiviert. In *Abbildung 5.16* sind die Stickstoffisothermen der beiden aktivierten Materialien und des Ausgangskohlenstoffs abgebildet. Erkennbar ist, dass sich der Aktivkohlenstoff bezüglich seiner adsorbierenden Eigenschaften durch die nachträgliche Aktivierung mit Natriumalginat verschlechtert.

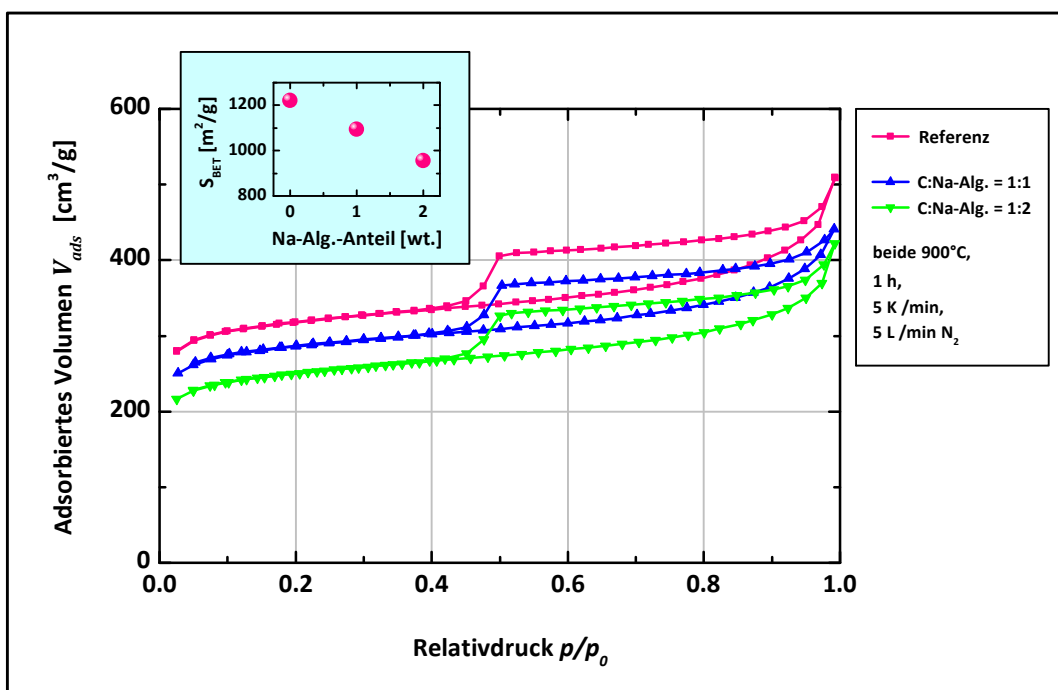


Abbildung 5.16: N_2 -Isothermen der Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*, die nachträglich mit Natriumalginat in unterschiedlichen Massenverhältnissen versetzt und aktiviert wurden; Einschub: Abhängigkeit der BET-Oberfläche von dem verwendeten Massenanteil des Natriumalginats

Auch wie im Einschub der Abbildung gezeigt, fällt der Wert der *BET*-Oberfläche von anfänglich 1222 m²/g auf 954 m²/g ab, bei einem Gewichtsverhältnis des Kohlenstoffs zu Natriumalginat von 1 : 2. Diese Verringerung lässt sich erklären, wenn die Porenradienverteilungen der drei Proben im Mikroporenbereich aus der CO₂-Isotherme betrachtet werden (siehe *Abbildung 5.17*). Das Volumen (entspricht der Fläche unter dem differentiellen Volumen) der Porenklasse bei einem Radius von 0.26 nm verringert sich von 0.2 cm³/g auf einen Wert von 0.08 cm³/g. Dies entspricht einem Abfall des Mikroporenvolumens um 60 % von dem Wert der Referenzprobe auf den Wert der im Gewichtsverhältnis von C : Na-Alg. = 1 : 2 aktivierten Probe. Da somit ein bedeutender Anteil der wichtigen Mikroporen durch die Natriumalginat-Aktivierung zerstört wird, kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass diese Möglichkeit der nachträglichen Einbringung der biologischen Selbstaktivierungssubstanz keine Verbesserung der Aktivkohlenstoffeigenschaften für die Anwendung in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren mit sich bringt. Anscheinend ist nicht nur wichtig, dass das Natriumalginat enthalten ist, sondern auch die einzigartige chemische Bindung spielt eine wichtige Rolle in dem gesamten biologischen Komplex der gewachsenen Alge.

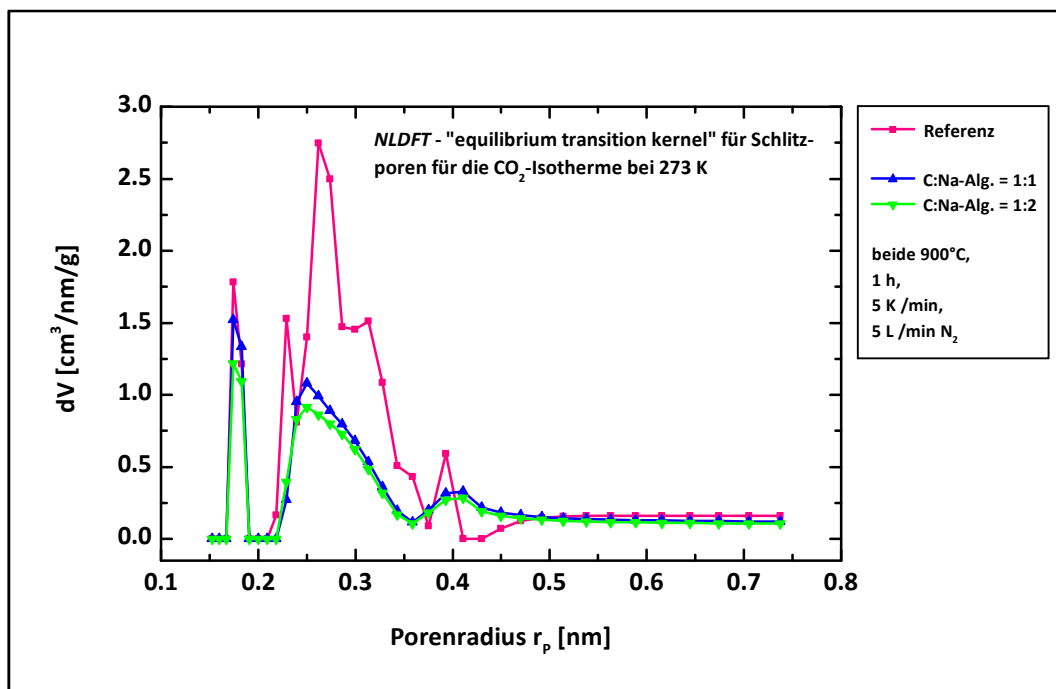


Abbildung 5.17: Die aus der CO₂-Isotherme mit der NLDFT ermittelten Porenradienverteilungen für die in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Natriumalginat aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lesssonia nigrescens*

5.1.7 CHEMISCHE AKTIVIERUNG MIT KALIUMHYDROXID

Die Selbstaktivierung der Braunalge *Lessonia nigrescens* durch ihren biologischen Inhaltsstoff Natriumalginat ist beachtlich, doch zusätzlich sollten auch die Grenzen einer möglichen chemischen Aktivierung mit Kaliumhydroxid untersucht werden. Dafür wurde ein in großen Mengen vorhandenes Kohlenstoffpulver verwendet, das in einem großtechnischen Drehrohr-ofen bei einer Temperatur von 950°C aus der Braunalge hergestellt wurde. Die Ausbeute an Kohlenstoffpulver durch eine Karbonisierung im *Carbolite*-Rohr-ofen wäre zu gering gewesen, um eine gleichbleibende Ausgangsqualität des Kohlenstoffs zu gewährleisten. Das Referenzmaterial für die nachträgliche Aktivierung mit Kaliumhydroxid war bereits durch die Herstellung in einem bewegten Ofenrohr sehr hoch selbstaktiviert mit einer Ausgangsoberfläche von 1778 m²/g (*BET*) und besaß eine Partikelgröße von 90 % kleiner als 12.6 µm. Dieses Kohlenstoffpulver wurde mit Kaliumhydroxid-Pulver in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen (bzw. molaren Verhältnissen, vgl. *Tabelle 5.6*) in der Planetenmühle vermischt (vgl. Kapitel 4.1.3) und anschließend bei einer Temperatur von 850°C, einer Heizrate von 5 K/min, einer Haltezeit von 15 min und einem Stickstofffluss von 2 L/min aktiviert. Die Gewichtsanteile des chemischen Reagenzes wurden im Verhältnis zu Kohlenstoff von 1 bis 5 variiert. In der *Abbildung 5.18* sind die Stickstoffisothermen aller nachträglich aktivierten Kohlenstoffe und dem karbonisierten Referenzmaterial aus der Braunalge dargestellt. Dabei staffeln sich die Isothermen chronologisch vom Referenzmaterial über die Aktivierung mit 1, 2, 3, 4 und 5 Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids von einem geringen Adsorptionsvolumen bis hin zum höchsten adsorbierten Gasvolumen. Im Einschub der *Abbildung 5.18* ist die Abhängigkeit der *BET*-Oberfläche vom Gewichtsanteil des chemischen Aktivierungsreagenzes gezeigt. Die hohe Ausgangsoberfläche von 1778 m²/g (*BET*) konnte kontinuierlich vergrößert werden bis auf einen Wert von 2995 m²/g (*BET*). Dieser Anstieg spiegelt sich auch im Gesamtporenvolumen (nach *Gurvich*) des porösen Kohlenstoffs wieder, denn ausgehend von 1.29 cm³/g stieg das Volumen des porösen Netzwerks um 87 % bei einer Aktivierung im Massenverhältnis von C : KOH = 1 : 5 auf einen Wert des Gesamtporenvolumens von 2.41 cm³/g. Aufgrund der im Anschluss an eine Pyrolyse der Braunalge *Lessonia nigrescens* durchgeführten Aktivierung mit Kaliumhydroxid konnte eine nahezu lineare Steigerung der *BET*-Oberfläche vom Wert des Referenzmaterials erreicht werden. Wie bereits im Kapitel 5.1.4 über die reine Pyrolyse der Alge gezeigt wurde, hängen das Gesamt- und Mikroporenvolumen linear von der *BET*-Oberfläche ab. Die nachträgliche Aktivierung konnte diese Abhängigkeit der Porenvolumina erneut aufzeigen und bestätigen. Die gesamten Kennwerte aus der Gasadsorption sind ergänzend in einer tabellarischen Übersicht (siehe *Tabelle 5.6*) aufgeführt. Diese Art der zusätzlichen Aktivierung des Kohlenstoffs aus der Braunalge zeigt lineare Zusammenhänge, aber beispielsweise noch keine Sättigung im Bereich der *BET*-Oberfläche. Folglich wurde mit dem Gewichtsverhältnis 1 : 5 von Kohlenstoff zu Aktivierungsreagenz die maximal mögliche Porosität noch nicht ausgebildet.

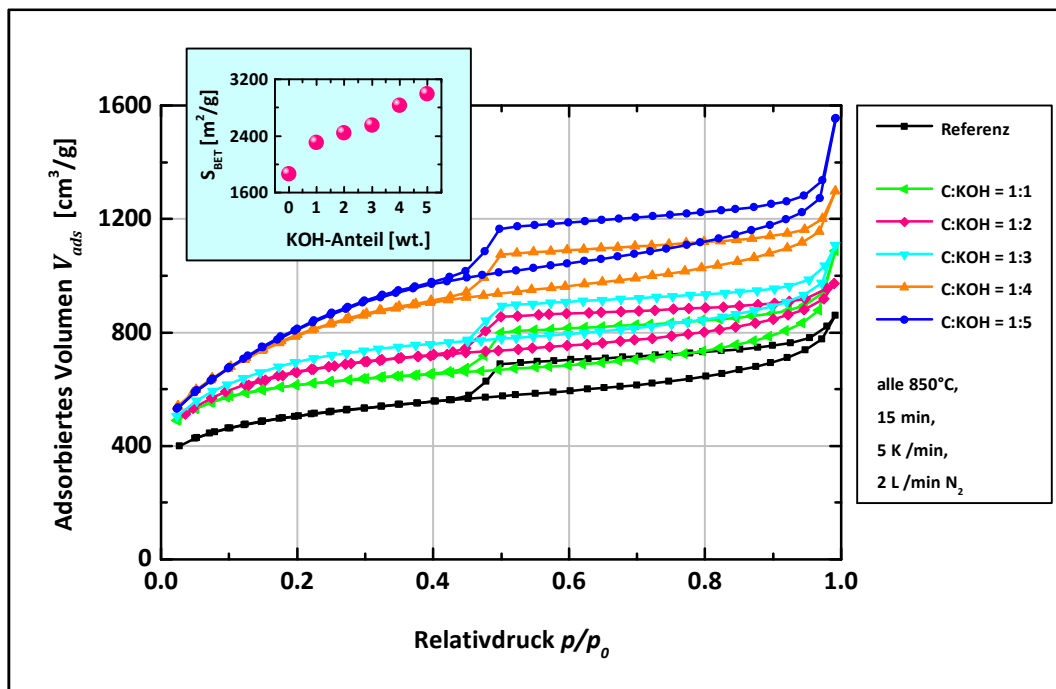


Abbildung 5.18: N_2 -Isothermen für das Referenzmaterial (Kohlenstoff aus der Pyrolyse der Braunalge *Lessonia nigrescens* bei 900°C) und für die nachträglich in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*; Einschub: Abhängigkeit der BET-Oberfläche von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids

Die Abhängigkeiten des Gesamt- und Mikroporenvolumens nach *Gurvich*, der *V-t*-Methode und der *QSDFT* von der *BET*-Oberfläche sind in der *Abbildung 5.19* gezeigt. Die Nummerierung unterhalb der übereinanderliegenden Datenpunkte gibt dabei den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an. Ausgehend vom Referenzmaterial steigt das Gesamtporenvolumen nach beiden Auswertemodellen nahezu kontinuierlich an. Beispielsweise nach der *QSDFT* konnte das Ausgangsvolumen von $1.04\text{ cm}^3/\text{g}$ bis zur fünften Aktivierungsstufe um 79 % auf $1.86\text{ cm}^3/\text{g}$ gesteigert werden. Nach der *V-t*-Methode scheint das Mikroporenvolumen ebenfalls kontinuierlich mit Zunahme der Aktivierung anzusteigen, doch die modernere Auswertung der *QSDFT* zeigt, dass das Mikroporenvolumen bei der ersten Aktivierungsstufe leicht von 51 % auf 55 % vom Gesamtporenvolumen ansteigt. Dann jedoch von Aktivierungsstufe zu Aktivierungsstufe über 52 %, 49 %, 37 % letztendlich auf 29 % vom Gesamtporenvolumen bei fünf KOH-Gewichtsanteilen abnimmt. Gut erkennbar ist die Abnahme des Mikroporenanteils auch im Einschub der *Abbildung 5.19*, der die Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens nach der *QSDFT* von dem Gewichtsanteil des eingesetzten Kaliumhydroxids zeigt. Der Mikroporenanteil nimmt aufgrund der Zunahme des Mesoporenanteils von anfänglichen 45 % bei der ersten Stufe auf 71 % bei fünf Massenanteilen des Kaliumhydroxids ab. Die Summe der beiden Anteile des Mikro- und Mesoporenvolumens entspricht dabei dem Gesamtporenvolumen bis zu einem Porenradius von 16 nm aus dem Berechnungsmodell des

„adsorption branch kernel“ der QSDFT für die N₂-Isotherme bei 77 K. Eine optische Veranschaulichung, welche Porenradien sich innerhalb der jeweiligen Porenklasse gebildet haben, werden die entsprechenden Verteilungen im weiteren Verlauf dieses Kapitels zeigen.

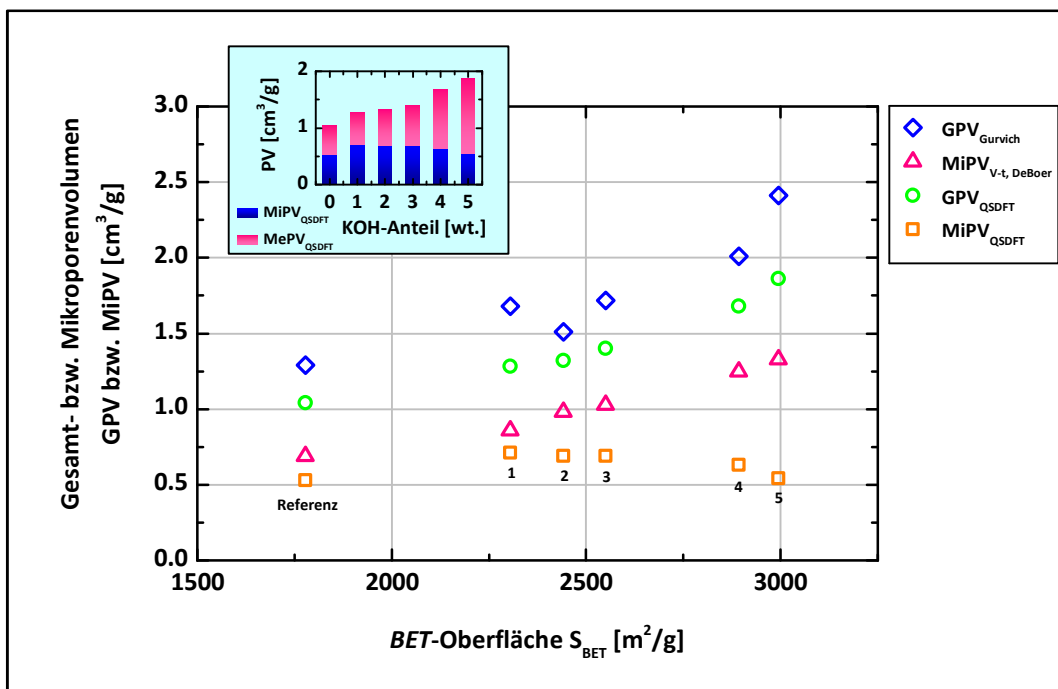


Abbildung 5.19: Abhängigkeit des Gesamt- und Mikroporenvolumens von der BET-Oberfläche für die nachträglich mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*; Nummerierung: Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids; Einschub: Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens nach der QSDFT vom Massenanteil des Kaliumhydroxids

KOH [wt.]	KOH [mol]	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	$\text{GPV}_{\text{Gurvich}}$ [cm ³ /g]	$\text{GPV}_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$\text{MiPV}_{\text{V-t, DeBoer}}$ [cm ³ /g]	$\text{MiPV}_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$\text{MePV}_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$\text{MiPO}_{\text{V-t, DeBoer}}$ [m ² /g]	$\text{MiPO}_{\text{QSDFT}}$ [m ² /g]
Ref.	Ref.	1778	1598	1.29	1.04	0.69			1537	1236 (77 %)
1	0.21	2305	2011	1.68	1.28	0.86	0.53 (51 %)	0.51 (49 %)	2038	1637 (81 %)
2	0.43	2442	2052	1.51	1.32	0.98	0.71 (55 %)	0.57 (45 %)	2188	1512 (74 %)
3	0.64	2550	2167	1.72	1.40	1.03	0.69 (52 %)	0.63 (48 %)	2281	1545 (71 %)
4	0.86	2892	2404	2.01	1.68	1.25	0.69 (49 %)	0.71 (51 %)	2557	1419 (59 %)
5	1.07	2995	2440	2.41	1.86	1.33	0.63 (37 %)	1.05 (63 %)	2599	1212 (50 %)

Tabelle 5.6: Gasadsorptionswerte für die nachträglich mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* (vgl. Abbildung 5.18)

Ein weiterer aufschlussreicher Aspekt der Analyse mittels Sorption sind die Porenradienverteilungen der Mikro- und Mesoporen für jedes einzelne Kohlenstoffmaterial. Für die Versuchsreihe der nachträglichen KOH-Aktivierung sind diese aus den aufgenommenen CO₂- und N₂-Isothermen in *Abbildung 5.20* ausgewertet. Der Mikroporenbereich wird von drei unterschiedlichen Porenradien dominiert, wobei die kleinsten Mikroporen mit einem Radius von 0.18 nm für beide organische Elektrolytionen unzugänglich sind. Die beiden anderen Mikroporenklassen besitzen einen Radius von 0.28 nm und 0.41 nm. Da die unsolvatisierten Ionen des organischen Elektrolyten Ionendimensionen von 0.67 nm (TEA⁺) und 0.48 nm (BF₄⁻) aufweisen, ist folglich nur die Mikroporenklasse mit dem größten Radius von 0.41 nm für alle Elektrolytionen des organischen Mediums zugänglich. In dem Radiusbereich bis 0.7 nm, der mittels CO₂-Adsorption aufgenommen wurde, sehen alle Verteilungen zunächst sehr ähnlich aus. Doch auch aus der aufgenommenen N₂-Isotherme kann mit dem modernsten Auswertemodell der *QSDFT* für den Adsorptionsast bei Schlitz- und Zylinderporen ebenfalls eine Porenradienverteilung für den Mesoporenbereich ermittelt werden. In diesem Fall aber eben je nach Anfangsrelativdruck der Isotherme nur für Porenradien oberhalb von ungefähr 0.7 nm. Der in *Abbildung 5.20* dargestellte Einschub bei der Mesoporenradienverteilung zeigt vergrößert den Bereich der Poren mit einem Radius zwischen 1–3 nm. Nun müssen beide Verteilungen im Zusammenhang betrachtet werden. Obwohl die Mikroporenradienverteilungen auf den ersten Blick nahezu identisch scheinen, zeigen hier die Tabellenwerte der *QSDFT* durchaus Unterschiede im gebildeten Mikroporenvolumen, was der Fläche unter den Verteilungskurven entspricht. Das anfängliche Volumen von 0.53 cm³/g konnte durch die erste Aktivierungsstufe auf einen Wert von 0.71 cm³/g angehoben werden. Doch da im weiteren Verlauf der Aktivierungsstufen der Anteil der kleinsten Mesoporen mit einem Radius zwischen 1.2–1.6 nm stark zunimmt, nimmt der Mikroporenanteil im Verhältnis kontinuierlich ab. Lag dieser noch bei der ersten Stufe bei 55 %, so liegt er bei der fünften Aktivierungsstufe nur noch bei 29 % vom Gesamtporenvolumen und die Mesoporen nehmen den restlichen Anteil von 71 % in Anspruch. Das heißt, mit zunehmender Aktivierung erhöht sich der Volumenanteil der kleinsten Mesoporen bis zu einem Durchmesser von 6 nm, wohingegen der Mikroporenanteil dementsprechend reduziert wird. Die Mesoporen bilden sich auf Kosten der Mikroporen. Die starke Kaliumhydroxideinwirkung von einem bis zu fünf Gewichtsanteilen bringt mehr als eine Verdopplung des Mesoporenanteils von anfänglichen 0.57 cm³/g auf 1.32 cm³/g hervor. Zudem wird der Porenradius von 1.2 nm mit steigender Aktivierung zu einem größeren Radius von 1.6 nm hin verschoben. Dieses Phänomen erklärt auch die unterschiedlichen Oberflächenwerte aus der *QSDFT* und der *BET*-Theorie. Dies hängt mit dem hinterlegten Rechenmodell der *BET*-Theorie zusammen, das bei der Berechnung des Oberflächenwertes fälschlicherweise die Stickstoffmoleküle zur Füllung dieser kleinsten Mesoporen zum Aufbau der Monoschicht mit einrechnet. Dadurch wird der *BET*-Wert aus dem Platzbedarf von sehr viel mehr Stickstoffmolekülen berechnet, als eigentlich für die Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage an Gasmolekülen benötigt wird. Die Abhängigkeiten der Oberflächenwerte aus beiden Theorien bleiben identisch, jedoch sollte die *QSDFT*-Oberfläche als der realistischere Wert betrachtet werden. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Auswertung des Mikroporenvolumens und der Mikroporenoberfläche aus der *V-t*-Methode. Dieses Modell kann ebenfalls in den Irrglauben eines sehr hohen Volumens und einer sehr hohen Oberfläche für die Mikroporen führen, da

auch hier die hinterlegte Berechnung in einem Relativdruckbereich erfolgt, bei dem das Volumen und die Oberfläche der kleinsten Mesoporen fälschlicherweise zu den Mikroporen gezählt wird. Erst die Methode der Auswertung mittels *QSDFT* ermöglicht eine scharfe Trennung der Mikroporen bis zu einem Radius von 1 nm und der Mesoporen im Radiusbereich von 1–25 nm. Die realistischeren Werte für das Mikro- und Mesoporenvolumen sind demnach ebenfalls der *QSDFT*-Spalte in der *Tabelle 5.6* zu entnehmen.

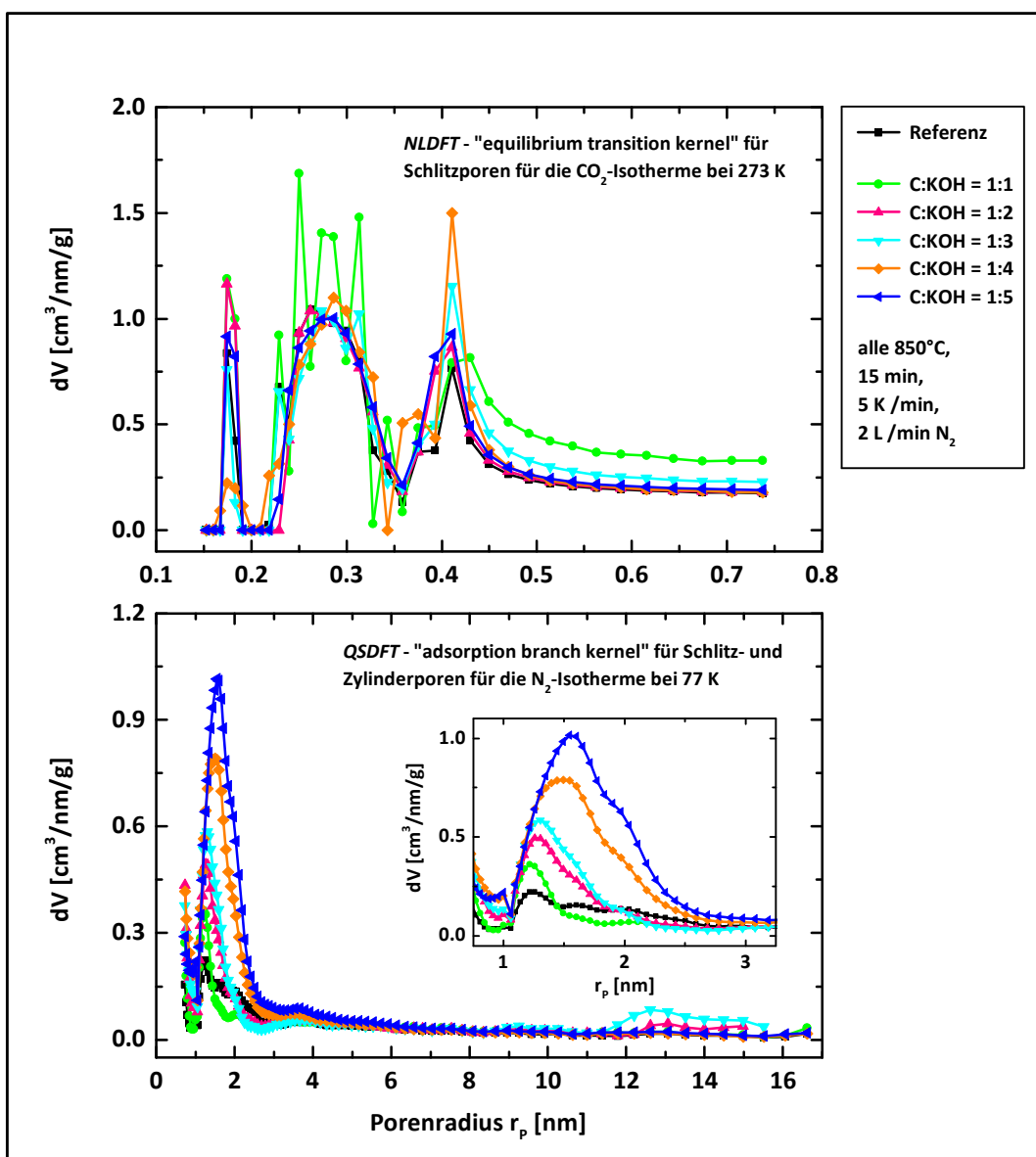


Abbildung 5.20: Die Porenradienverteilungen (differenzielles Volumen) der Mikro- (oben) und Mesoporen (unten) für die nachträglich in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*; Einschub: Porenradienverteilungen im Bereich der kleinsten Mesoporen von 1–3 nm

Bekanntlich folgte nach der ausgiebigen Gasadsorptionsanalyse der Kohlenstoffmaterialien die weitere Charakterisierung in den Superkondensator-Testzellen. Alle Aktivkohlenstoffpulver dieser Versuchsreihe wurden präpariert und die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Zellspannung in *Abbildung 5.21* aufgetragen. Wiederholend zur Isothermen-Darstellung lässt sich die Staffelung vom Referenzmaterial zum am höchsten aktivierten Material erkennen. Dabei sind die Unterschiede in der Kapazität für die Referenz, das Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 noch deutlich, während ab einem Anteil von 1 : 3 die Werte sehr nah beieinander liegen. Dennoch konnte eine Steigerung der spezifischen Elektrodenkapazität um 30 % von anfänglich 126 F/g auf 161 F/g erzielt werden. In dem verwendeten organischen Elektrolytsystem in Kombination mit diesem Aktivkohlenstoff sind auch keinerlei störend auftretende Redox-Reaktionen im Spannungsbereich bis 3.0 V erkennbar. Der flache Anstieg der CV-Kurven wird im Laufe der immer höheren Aktivierung stets steiler, was auf einen abnehmenden Widerstand des Kohlenstoffmaterials schließen lässt. Die *Tabelle 5.7* zeigt übersichtlich die elektrochemischen Kenndaten für die nachträglich aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*. Neben der mit zunehmender Aktivierung abfallenden Pellet-dichte sind auch die Werte für die volumetrische Elektrodenkapazität angegeben. Durch die stark steigende Porosität im Kohlenstoffgerüst fällt die volumetrische Kapazität von 52 F/cm³ auf einen Wert von 35 F/cm³ ab. Allerdings würde eine Berechnung der volumetrischen Kapazität über das Mikroporenvolumen bei der höchsten Aktivierungsstufe noch einen Wert von 121 F/cm³ erreichen. Die Art der Normierung ist folglich entscheidend, um Aussagen über die entsprechenden Kennwerte zu machen.

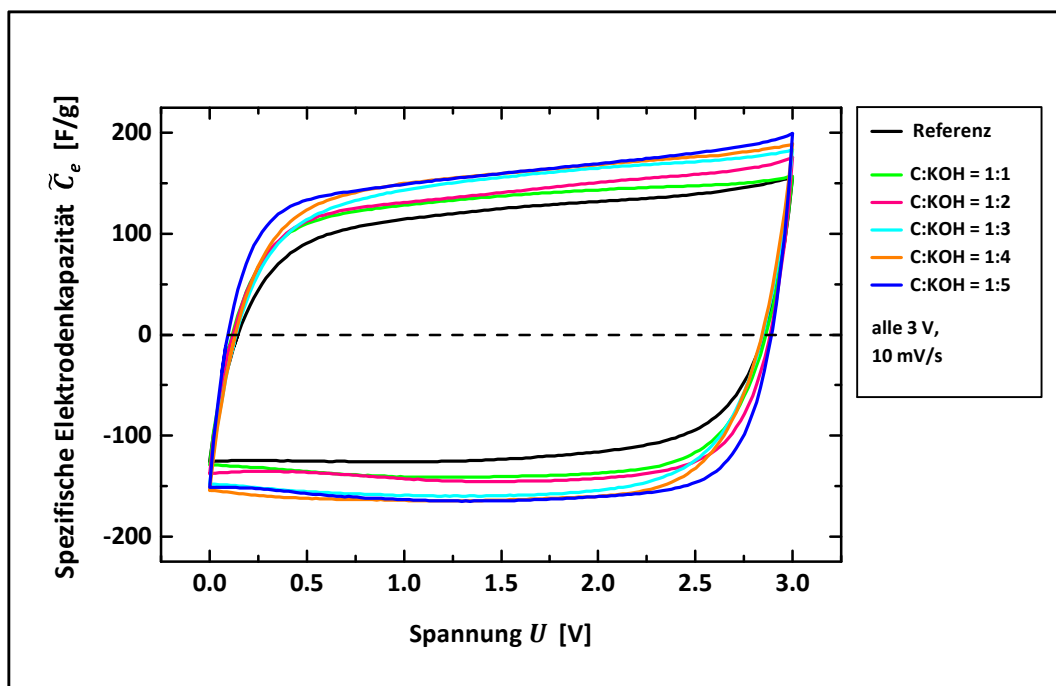


Abbildung 5.21: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie mit einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für die nachträglich in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

C : KOH [wt.]	\tilde{C}_e [F/g]	ϱ_{Pellet} [g/cm ³]	$C_{\text{vol.}}$ [F/cm ³]
Referenz	126	0.41	52
1 : 1	138	0.38	52
1 : 2	141	0.32	45
1 : 3	157	0.28	44
1 : 4	161	0.24	39
1 : 5	161	0.22	35

Tabelle 5.7: Spezifische Elektrodenkapazitätswerte und die aus der Pelletdichte berechneten volumetrischen Elektrodenkapazitäten für die nachträglich mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* (vgl. Abbildung 5.21)

Aus den Daten des galvanostatischen Zyklisierens wurde für das Referenzmaterial und die fünf aktivierten Materialien die Abhängigkeit der Energie von der Leistung ermittelt und im *Ragone*-Diagramm dargestellt (vgl. Abbildung 5.22). Bei den gezeigten Werten handelt es sich um eine spezifische Elektrodenenergie und –leistung, die aus dem galvanostatischen Zyklieren der gesamten Messzelle berechnet wurden, mit der Berücksichtigung des zu Grunde liegenden Ersatzschaltbildes von zwei in Reihe geschalteten, identischen Kondensatoren (vgl. Kapitel 2.2). Von sehr hohem Interesse ist dabei in Bezug auf die Anwendung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator die verfügbare spezifische Elektrodenleistung des jeweils verwendeten Aktivkohlenstoffs. Die höchsten Energiewerte waren bei einer durchschnittlichen Lade- und Entladezeit von 6 min erreichbar und nahezu exakt gestaffelt von der Referenzprobe bis zu der am höchsten aktivierten Probe. Jedoch erzielten die höchsten Werte im Bereich der spezifischen Leistung bei einer Lade- und Entladezeit von 36 s die im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 2 und C : KOH = 1 : 5 aktivierten Kohlenstoffe. Beide Aktivmaterialien besaßen bei dieser charakteristischen Betriebszeit Leistungswerte an die 2000 W/kg bei einer verfügbaren Energie von an die 20 Wh/kg. Eine weitere Verringerung der Lade- und Entladezeit auf 3.6 s würde allerdings einen drastischen Einbruch der spezifischen Energie unter 10 Wh/kg bei konstanter spezifischer Leistung über 1000 W/kg hervorrufen.

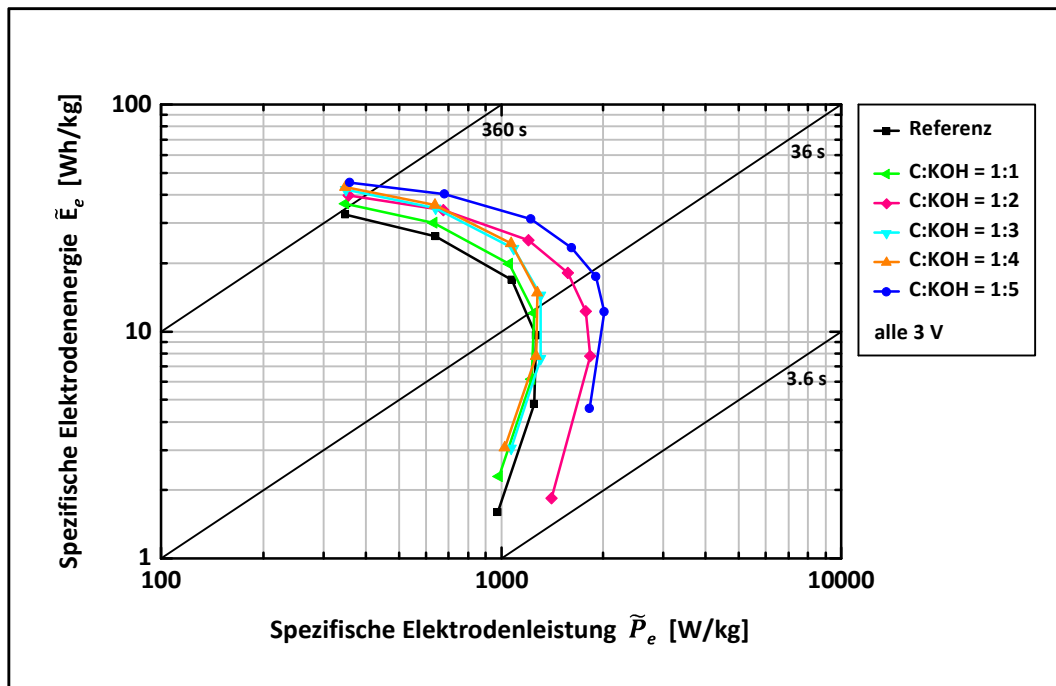


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für die nachträglich in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Eine weitere Darstellungsform im Zusammenhang mit dem Ragone-Diagramm ist die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung. Dabei ist eine höhere Strombelastung mit einer immer schneller werdenden Lade- und Entladezeit gleichzusetzen (vgl. Kapitel 4.5.5). Diese Auftragung ist in *Abbildung 5.23* für die nachträglich aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge zu sehen. Die höchsten Kapazitätswerte bei steigender Strombelastung können die hoch aktivierten Materialien im Gewichtsverhältnis C : KOH = 1 : 4 und C : KOH = 1 : 5 hervorbringen. Bei einer Zunahme des Stroms von anfänglichen 400 mA/g bis letztendlich 6000 mA/g sank der spezifische Kapazitätswert des am höchsten aktivierten Kohlenstoffs von 160 F/g auf 120 F/g ab. Im Vergleich dazu fällt das Referenzmaterial von beginnenden 120 F/g auf unter 80 F/g bereits bei einer Belastung von 4250 mA/g, ab. Zu erklären sind diese Reduzierungen in der Speicherkapazität über die zur Verfügung stehende Zeit für das Betriebssystem eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators. Bei hohen Strombelastungen haben die Elektrolytionen nicht genug Zeit, um bis in die verwinkelten Porengänge der Elektrode zu diffundieren und dort zu adsorbieren. Dies bedeutet, dass sich keine maximale Anzahl an Ionen an der aktiven Oberfläche anlagern kann, bevor eine Umladung des gesamten Systems erfolgt. Folglich verringern sich die detektierten Kapazitätswerte mit immer kürzerer Zeitspanne, was gleichbedeutend ist mit immer höheren Strombelastungen. Interessant ist dabei auch die Tatsache, dass sich im Bereich der geringen Strombelastungen kein Sättigungsplateau der spezifischen Kapazität ausbildet. Dies lässt vermuten, dass bereits der kleinste Strom von 400 mA/g zu hoch war, um die maximale

Kapazität, die das Material generieren kann, auszubilden. Die Versuche der zusätzlichen Aktivierung mit Kaliumhydroxid konnten sowohl die Energie- als auch Leistungswerte deutlich steigern und ein höheres Stabilitätsniveau der Kapazität mit zunehmender Strombelastung bzw. bei schnelleren Lade- und Entladezeiten gewährleisten. Aufgrund dieser positiven Verbesserungen der Materialeigenschaften sind zusätzlich mit Kaliumhydroxid aktivierte Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* besser für den elektrochemischen Doppelschichtkondensator geeignet, als die rein karbonisierten Kohlenstoffe.

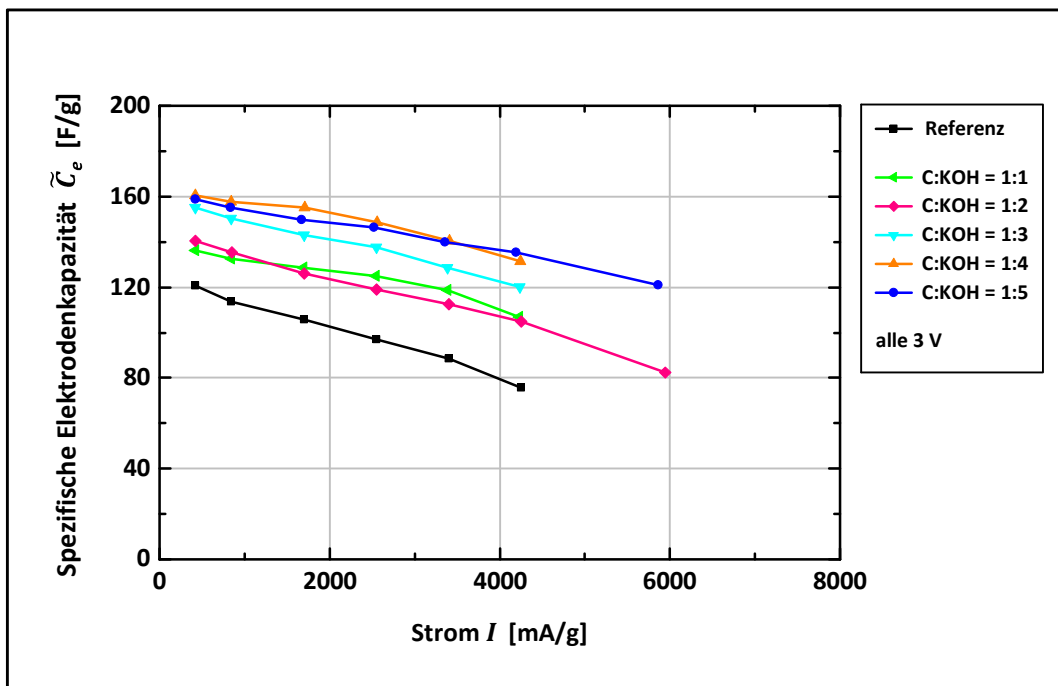


Abbildung 5.23: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für die nachträglich in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

5.1.8 PHYSIKALISCHE AKTIVIERUNG MIT KOHLENSTOFFDIOXID

Neben der chemischen Aktivierung mit Kaliumhydroxid, die im vorangegangenen Kapitel ausführlich behandelt wurde, wurde der Kohlenstoff aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* auch physikalisch mit dem Gas Kohlenstoffdioxid aktiviert. Hierfür wurde das identische Referenzmaterial genommen, wie für die chemischen Aktivierungen. Dabei wurde die Braunalge in einem industriellen Drehrohrföfen bei einer Temperatur von 950°C karbonisiert und besaß eine Ausgangs-BET-Oberfläche von 1827 m²/g. Für die Aktivierung wurde der Carbolite-Ofen mit dem Referenzmaterial beschickt und mit einer Heizrate von 5 K/min, einem Stickstofffluss von 2 L/min auf eine Temperatur von 900°C geheizt. Diese Temperatur verwendeten beispielsweise auch SHENGHUI *et al.* [148] für die Aktivierung von Kokosnussschalen und sie erzielten dabei die höchsten BET-Oberflächen und das höchste Mikroporenvolumen. Somit wurde diese als geeignete Temperatur für die Durchführung der physikalischen Aktivierung der Braunalgenkohlenstoffe ausgewählt. Je nach durchzuführender Aktivierungszeit mit dem Kohlenstoffdioxid, wurde ein angepasstes Temperaturplateau bei erreichter Aktivierungstemperatur im Ofenprogramm-Setup eingestellt. Bei geringen Aktivierungszeiten von 15 und 30 min, wurde die Temperatur für 60 min gehalten, wobei die Aktivierung folglich in diesem Zeitfenster ablaufen sollte. Bei den Aktivierungszeiten zwischen 60 min und 120 min lag das Plateau der Aktivierungszeit bei 180 min und bei der längsten Aktivierungszeit von 180 min wurde die Temperatur von 900°C für 300 min gehalten. Die großzügige Zeitzugabe für die Haltezeit resultierte aus den Ofeneigenschaften, denn dieser heizte für gewöhnlich stark über die gewünschte Temperatur und pendelte erst langsam wieder auf die eingestellte Temperatur zurück. Diese Zeit musste abgewartet werden, um mit dem Aktivierungsprozess zu starten und um während dessen eine konstante Aktivierungstemperatur im Ofen zu haben. War dieser Status erreicht, so wurde das Spülgas Stickstoff des Ofens auf den Anschluss einer Kohlenstoffdioxid-Gasflasche umgestellt, die vorab auf einen Durchfluss von 0.8 L/min eingestellt wurde. Nach Ablauf der gewünschten Aktivierungszeit wurde das Spülgas wieder zurück auf den inertesten Stickstoff gewechselt, so dass die Aktivierung abgeschlossen war. Die verbleibende Haltezeit hielt der Ofen die Temperatur von 900°C und anschließend kühlte er auf Raumtemperatur ab und die Probe konnte am darauffolgenden Tag entnommen werden. Da die CO₂-Aktivierung „trocken“ verläuft und keinerlei weitere Verunreinigungen in das Pulver einbringt, konnten die hergestellten Aktivkohlenstoffe direkt im Anschluss ohne jegliche Waschung analysiert werden, was eine große Zeitersparnis darstellte. Alle hergestellten Pulver wurden als erstes der Gasadsorption unterzogen und die vollständigen N₂- und CO₂-Isothermen aufgenommen. In *Abbildung 5.24* sind die N₂-Isothermen bei allen durchgeführten Aktivierungszeiten im Vergleich zum Referenzmaterial dargestellt. Vergleichbar wie bei der Aktivierung mit Kaliumhydroxid, ist bei der Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid ebenfalls eine chronologische Staffelung des adsorbierten Volumens in Abhängigkeit der steigenden Aktivierungszeit zu erkennen. Im Einschub ist die Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Aktivierungszeit dargestellt, die eine kontinuierliche Erhöhung mit zunehmender Aktivierungszeit zeigt. Im Bereich der durchgeführten Versuche zeigt sich noch keine Sättigung für die generierte Oberfläche. Da in Bezug auf die Ofengeometrie die Probenmenge sehr begrenzt

war, konnten keine längeren Aktivierungszeiten erprobt werden, denn bereits nach einer 180-minütigen Aktivierung war nur noch ein sehr geringer Massenanteil der Ausgangsprobe vorhanden. *Tabelle 5.8* gibt ergänzend einen Überblick über die ausgewerteten Kenndaten aus der Charakterisierung mittels Physisorption. Bereits bei der Betrachtung der *BET*-Oberflächen fällt die Erhöhung durch die CO_2 -Aktivierung von 180 min um 62 % auf einen Wert von $2960 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Folglich hat sich auch das Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* von anfänglichen $1.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf $2.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ nahezu verdoppelt. Bei dem vorliegenden Referenzmaterial besaßen die kleinen Mikroporen unter dem Durchmesser von 2 nm einen Anteil am Gesamtporenvolumen nach *QSDFT* von 41 % und nach der höchsten Aktivierungsstufe von 180 min ging dieser Wert stark zurück auf nur noch 25 %. Dies bedeutet, dass durch die Aktivierung der Gesamtanteil der Mesoporen erneut stark erhöht wurde, die den restlichen Anteil von 75 % ausmachen. Dies lassen bereits die unterschiedlichen Formen der N_2 -Isothermen aus *Abbildung 5.24* sehr gut erkennen. Denn im Relativdruckbereich bis $p/p_0 = 0.3$ der kleinsten Poren, ändert sich die Steigung des Adsorptionsastes. Diese Zunahme deutet auf eine verstärkte Ausprägung der kleinsten Mesoporen im Durchmesserbereich von 2 – 6 nm hin, je größer die Steigung wird. Im Rahmen jeder Zunahme der Aktivierungszeit konnte eine Erhöhung der *BET*- und *QSDFT*-Oberfläche erreicht werden. Gemäß der *QSDFT* nimmt jedoch das Mikroporenvolumen im Laufe der Aktivierungsstufen stark ab und folglich werden die kleinen Mesoporen stark ausgeprägt. Deren Volumen erhöht sich von anfänglichen 59 % vom Gesamtporenvolumen (nach *QSDFT*) auf 75 %. Auch nach dreistündiger Begasung der Probe mit Kohlenstoffdioxid war keine Kollaboration des hochmikroporösen Kohlenstoffsystems erkennbar. Jedoch waren nur noch 5 % der Einwaage nach der 180-minütigen Aktivierungszeit übrig und folglich wurde auf eine nochmalige Erhöhung verzichtet, die vermutlich die komplette Ausgangsprobe in den gasförmigen Zustand von Kohlenstoffmonoxid überführt hätte.

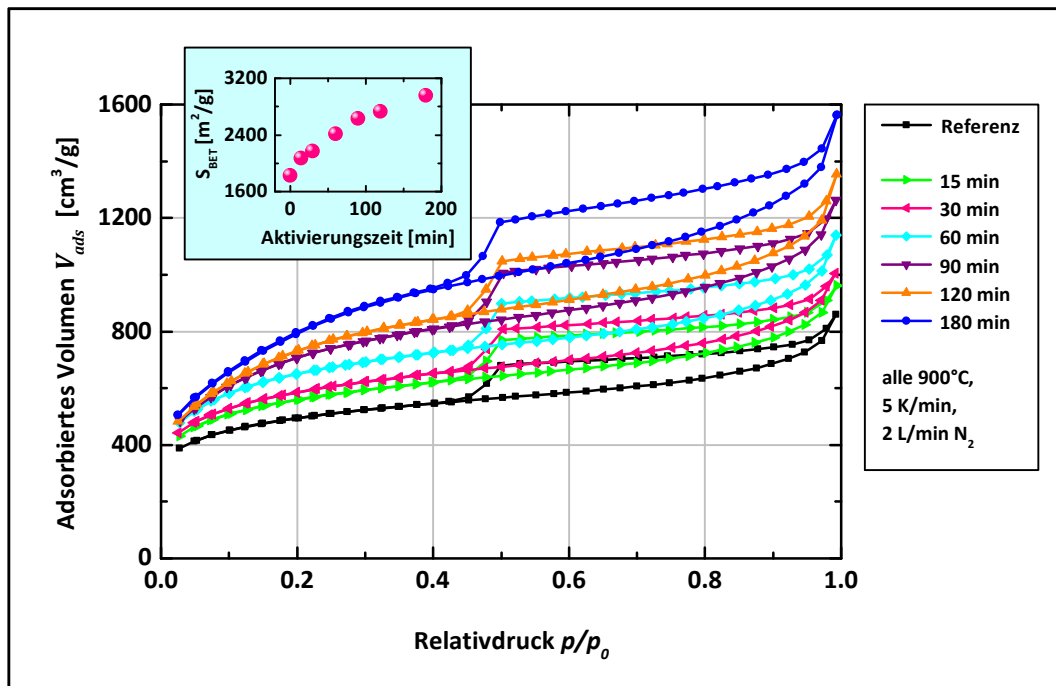


Abbildung 5.24: N₂-Isothermen für die nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoffe bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten von 15, 30, 60, 90, 120 und 180 min im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*; Einschub: Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Aktivierungszeit

Für das Referenzmaterial und alle Aktivierungszeiten ist die Abhängigkeit des Gesamt- und Mikroporenvolumens nach *Gurvich*, der *V-t*-Methode und der *QSDFT* in der *Abbildung 5.25* dargestellt. Die Nummerierung unterhalb der übereinanderliegenden Datenpunkte gibt dabei die entsprechende Aktivierungszeit an. Im Einschub der *Abbildung* ist ergänzend das gebildete Mikro- und Mesoporenvolumen nach der *QSDFT* in Abhängigkeit der Aktivierungszeit zu sehen. Das Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* und der *QSDFT* nimmt für jeden der Aktivkohlenstoffe mit Verlängerung der Aktivierungszeit zu. Das heißt, je länger das Material dem Kohlenstoffdioxid ausgesetzt ist, desto stärker erhöht sich die Oberfläche und die Porosität. Nach den *Gurvich*-Werten erreicht eine dreistündige Aktivierung eine Steigerung des Gesamtporenvolumens um 82 % auf $2.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ für Poren kleiner einem Radius von 177 nm. Nach dem Modell der *QSDFT* wird nur eine Steigerung um 62 % bei gleicher Aktivierungszeit erzielt, mit einem Wert von $2.01 \text{ cm}^3/\text{g}$. Für das Mikroporenvolumen zeigt die Auswertung mit der *V-t*-Methode (*DeBoer*) ein ansteigendes Mikroporenvolumen um 74 %, allerdings liegen die Werte deutlich unterhalb denen für das Gesamtporenvolumen. Da die N₂-Isothermen alle ein Hystereseverhalten zeigen, entspricht die Differenz von Mikro- zu Gesamtporenvolumen, dem Volumen für vorhandene Meso- und Makroporen. Jedoch gelten alle Werte des Gesamtporenvolumens nach dem angewendeten Modell der *QSDFT* („adsorption branch kernel“) für Poren kleiner einem Radius von 16 nm. Die Werte nach *Gurvich* wurden bei dem höchsten Relativdruck bestimmt, das heißt, in diesem Bestimmungspunkt waren alle vorhandenen Poren mit Adsorptiv gefüllt und sind damit durch die Berechnung erfasst. Obwohl somit die Radiusbereiche der beiden Berechnungen sehr weit auseinander liegen, sind die Werte für das

Gesamtporenvolumen der *QSDFT* nur geringfügig niedriger als die der *Gurvich*-Methode. Die Aktivkohlenstoffe enthalten damit keinen wesentlichen Anteil an größeren Poren als die mit einem Radius kleiner 16 nm. In die Differenz der Volumenwerte können durchaus vereinzelte Makroporen miteingehen, aber meistens handelt es sich um das Volumen zwischen den Pulverpartikeln, das erst bei sehr hohen Relativdrücken gefüllt wird. Die wichtigen Poren für die Anwendung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator befinden sich bekanntlich im Mikro- und kleinsten Mesoporenbereich, für die die Auswertung der *QSDFT* die näher an der Realität liegenden Werte berechnet. Im Falle der durchgeführten CO_2 -Aktivierung zeigt die *QSDFT*, dass das Mikroporenvolumen nicht wie bei der *V-t*-Methode steigt, sondern nach einem maximalen Volumenwert bei einer einstündigen Aktivierung von $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$, durch die Zunahme der Aktivierungszeit wieder abnimmt. Optisch sind die Verhältnisse des Mikro- und Mesoporenvolumens klar zu sehen im Einschub der *Abbildung 5.25*. Dabei besitzt das Referenzmaterial einen Mikroporenanteil von 41 % und 59 % entsprechen dem Mesoporenvolumen vom Gesamtporenvolumen, für einen Porenradius kleiner als 16 nm. Bei steigendem Gesamtporenvolumen bis zu einer Aktivierungszeit von 30 min, bleiben die Verhältnisse der beiden Porenklassen exakt identisch. Erst ab der einstündigen Behandlung mit Kohlenstoffdioxid nimmt der Anteil der Mesoporen von 62 %, 68 %, 71 % auf 75 % bei dreistündiger Aktivierung zu und dadurch nehmen die Mikroporen prozentual bis auf 25 % der gesamten Porosität ab. Was sich im Detail innerhalb der jeweiligen Porenklasse ändert, darüber werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels die Porenradienverteilungen Aufschluss geben.

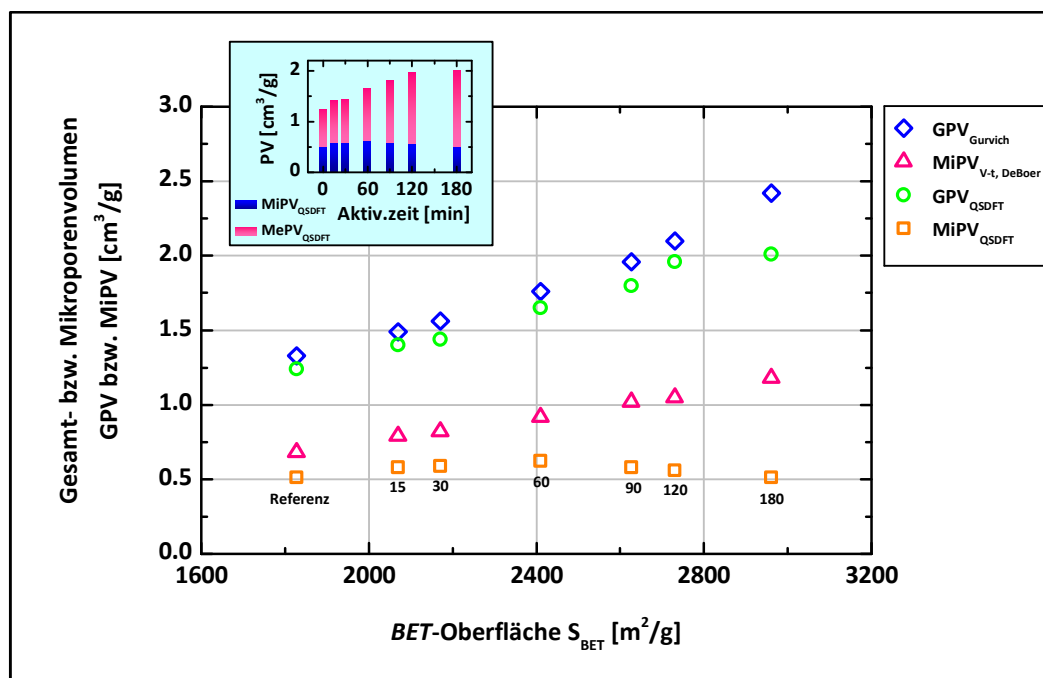


Abbildung 5.25: Abhängigkeit des Gesamt- und Mikroporenvolumens von der BET-Oberfläche für die nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*; Nummerierung: Aktivierungszeit in Minuten; Einschub: Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens von der Aktivierungszeit

Aktivierungszeit [min]	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	GPV_{Gurvich} [cm ³ /g]	GPV_{QSDFT} [cm ³ /g]	$MiPV_{V-L, \text{DeBoer}}$ [cm ³ /g]	$MiPV_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$MePV_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$MiPO_{V-L, \text{DeBoer}}$ [m ² /g]	$MiPO_{\text{QSDFT}}$ [m ² /g]
Ref.	1827	1595	1.33	1.24	0.68	0.51 (41 %)	0.73 (59 %)	1520	1166 (73 %)
15	2070	1838	1.49	1.40	0.79	0.58 (41 %)	0.82 (59 %)	1735	1342 (73 %)
30	2170	1858	1.56	1.44	0.82	0.59 (41 %)	0.85 (59 %)	1798	1307 (70 %)
60	2410	2006	1.76	1.65	0.92	0.62 (38 %)	1.03 (62 %)	2014	1347 (67 %)
90	2627	2094	1.96	1.80	1.02	0.58 (32 %)	1.22 (68 %)	2169	1198 (57 %)
120	2730	2136	2.10	1.96	1.05	0.56 (29 %)	1.40 (71 %)	2235	1135 (53 %)
180	2960	2341	2.42	2.01	1.18	0.51 (25 %)	1.50 (75 %)	2376	1077 (46 %)

Tabelle 5.8: Gasadsorptionswerte für die nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoffe bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten im Vergleich zu dem Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* (vgl. Abbildung 5.24)

Die Betrachtung der Porenradienverteilungen für die Mikro- und Mesoporen der physikalisch aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge gibt in *Abbildung 5.26* Aufschluss über die jeweils ausgebildeten Porenradien bis zu einem Durchmesser der Poren von 36 nm. Alle unterschiedlichen Zeitspannen, bis einschließlich 90 Minuten, zeigen drei wesentliche Radien: bei 0.18 nm, 0.28 nm und 0.41 nm. Allerdings die beiden Adsorptionsmaterialien, die 2 und 3 h aktiviert wurden, zeigen unterschiedliche Auffälligkeiten. Beispielsweise ist bei der 120-minütigen Probe die Porenklasse mit einem Durchmesser von 0.82 nm nicht vorhanden, sondern nur die beiden kleineren Mikroporenklassen. Bei der am längsten aktivierten Probe ist auffällig, dass die Klasse mit einem Radius von 0.18 nm gänzlich verschwunden ist. Dies ist erklärbar über den Effekt, dass kleinste Mikroporen durch eine immer längere Aktivierung durch das Kohlenstoffdioxid größer „gefressen“ werden, das heißt eine Vergrößerung des Porendurchmessers durch zusätzliches Herauslösen der Kohlenstoffatome am Rand des Gerüsts. Für beide hoch-aktivierten Proben ist jeweils eine Mikroporengröße im erfassbaren Mikroporenbereich der CO₂-Isotherme verschwunden. Unterhalb der Mikroporenradienverteilungen bis zu einem Radius von 0.8 nm sind die Mesoporenradienverteilungen bis zu einem Radius von 18 nm dargestellt, die aus den aufgenommenen N₂-Isothermen bei 77 K mit der Auswertung der QSDFT für den Adsorptionsast für Schlitz- und Zylinderporen ermittelt wurden. Im Einschub wurde der Bereich der Mesoporenradien von 1 – 3 nm vergrößert. Zu sehen ist eine stetige Zunahme der kleinsten Mesoporen mit einem Radius im Bereich von 1.2 – 1.6 nm von dem Referenzmaterial bis zur 180-minütigen Aktivierung. Mit immer längerer Einwirkzeit des Aktivierungsgases auf das Kohlenstoffgerüst werden die Porenradien zu immer größeren Werten hin verschoben. Der Anteil der kleinsten Mikroporen, die unzugänglich für die organischen Elektrolytionen sind, verschwindet nahezu vollständig und zugleich werden die kleinsten Mesoporen mit einem Durchmesser von 3.2 nm anteilmäßig verstärkt ausgebildet. Die Tabellenwerte (siehe *Tabelle 5.8*) der QSDFT-Auswertung zeigen, dass mit Zunahme der

Aktivierungszeit das Mikroporenvolumen von 41 % auf 25 % und die Mikroporenoberfläche von 73 % auf 46 % abnimmt. Welche Auswirkungen sich durch diese Umwandlung der Mikroporen in Mesoporen für die elektrochemischen Werte ergeben, wird im Folgenden detailliert diskutiert.

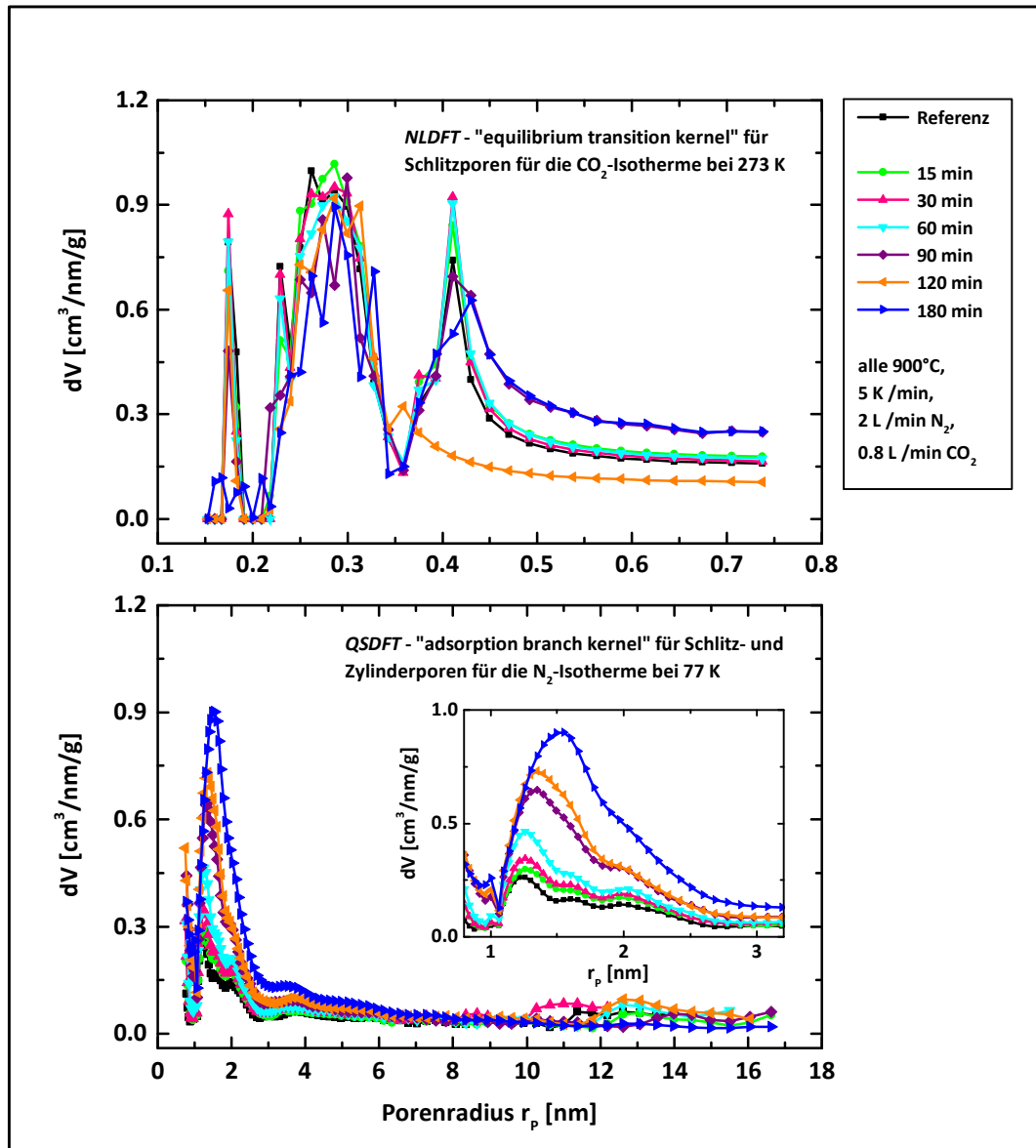


Abbildung 5.26: Die Porenradienverteilungen (differenzielles Volumen) der Mikro- (oben) und Mesoporen (unten) für die nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*; Einschub: Porenradienverteilungen im Bereich der kleinsten Mesoporen von 1 – 3 nm

Aus der zyklischen Voltammetrie wurden für alle nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Materialien die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung in *Abbildung 5.27* aufgetragen. Aufgrund der starken Erhöhung der *BET*-Oberfläche und auch des Mikroporenvolumens wurden auch eindeutige Unterschiede in den elektrochemischen Eigenschaften erwartet. Doch die CV-Kurven zeigen ein anderes Bild, denn die spezifischen Kapazitätswerte sind für alle Aktivierungszeiten zwischen 15 – 180 min nahezu identisch um einen Wert von 140 F/g, unter Einbezug des Fehlers der Messung (vgl. Anhang A). Dies bedeutet, dass obwohl die Oberfläche und der Anteil der Mikroporen deutlich erhöht wurden, keine zusätzliche Ionenspeicherkapazität geschaffen wurde. Eine 15- oder 30-minütige Kohlenstoffdioxid-Aktivierung erzielt somit die gleichen spezifischen Kapazitäten, wie eine 180-minütige Aktivierung. Für diese Art der Aktivierung gilt kein linearer Zusammenhang zwischen der Kapazität und der *BET*-Oberfläche bzw. des Mikroporenvolumens, wie es bei der pyrolysierten Alge der Fall ist. Auch im Vergleich mit der Kaliumhydroxid-Aktivierung sind die Ergebnisse verwunderlich, denn die Werte aus der Gasadsorption gestalteten sich ähnlich und folglich auch die elektrochemischen Kapazitätswerte. Verantwortlich für die trotzdem gleichbleibenden Werte bei den CV-Kurven kann der Widerstand des Kohlenstoffmaterials sein. Denn im Falle der Kaliumhydroxid-Aktivierung nahm dieser mit steigendem Aktivierungsgrad ab und bei der Kohlenstoffdioxid-Aktivierung lassen die Verläufe durch abnehmende Steigung eine Widerstandserhöhung des Kohlenstoffs an sich erkennen. Die steilsten Antworten des Speichersystems lieferten die beiden kurz aktivierten Materialien mit 15 und 30 min.

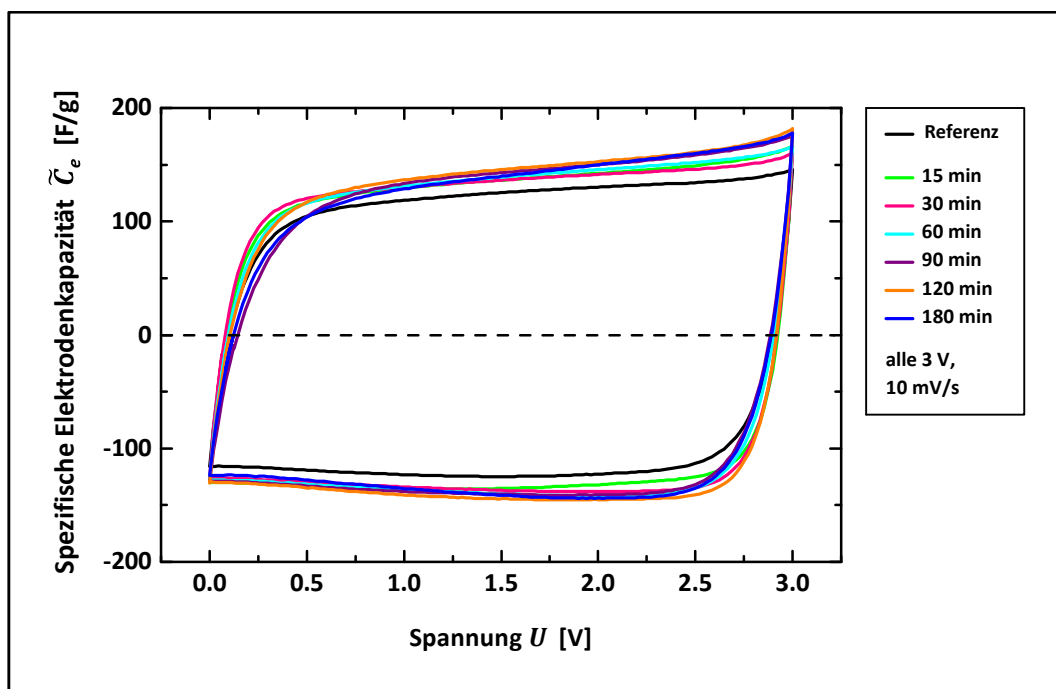


Abbildung 5.27: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie mit einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für die nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Aktivierungszeit [min]	\tilde{C}_e [F/g]	ϱ_{Pellet} [g/cm ³]	$C_{\text{vol.}}$ [F/cm ³]
Referenz	126	0.34	43
15	137	0.30	41
30	137	0.29	40
60	139	0.28	39
90	144	0.25	36
120	147	0.26	38
180	141	0.22	31

Tabelle 5.9: Spezifische Elektrodenkapazitätswerte und die mit der Pelletdichte berechneten volumetrischen Elektrodenkapazitäten für die nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* (vgl. Abbildung 5.27)

Im tabellarischen Überblick (siehe *Tabelle 5.9*) sind die spezifischen und volumetrischen Kapazitätswerte, sowie die Pelletdichten der einzelnen Aktivkohlenstoffe noch einmal zusammengefasst. Auch aus der Auftragung im *Ragone*-Diagramm (vgl. *Abbildung 5.28*) wird sofort erkennbar, dass die These einer kurzweiligen CO₂-Aktivierung, bestätigt wird. Die dargestellten Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung sind erneut für die 15 und 30 Minuten aktivierten Proben bei einer Lade- und Entladezeit von 36 s am besten, neben dem für 120 min aktivierten Material. Bei Leistungswerten von 2000 W/kg erreichen diese drei Kohlenstoffe Energien von 20 Wh/kg, wobei alle anderen unter diesem Leistungs- und Energieniveau liegen. Auch bei niedrigeren Energien von um die 5 Wh/kg besitzen diese drei Aktivmaterialien Leistungswerte von über 2000 W/kg. Allerdings wenn hohe Energiewerte gefragt wären, liegen alle aktivierten Kohlenstoffe bei der gleichen Leistung von 350 W/kg. Doch bekanntlich sind Doppelschichtkondensatoren auf hohe Leistungen ausgerichtet, die bei dieser Aktivierungsmethode nur bei den kurzen Aktivierungszeiten zu finden sind.

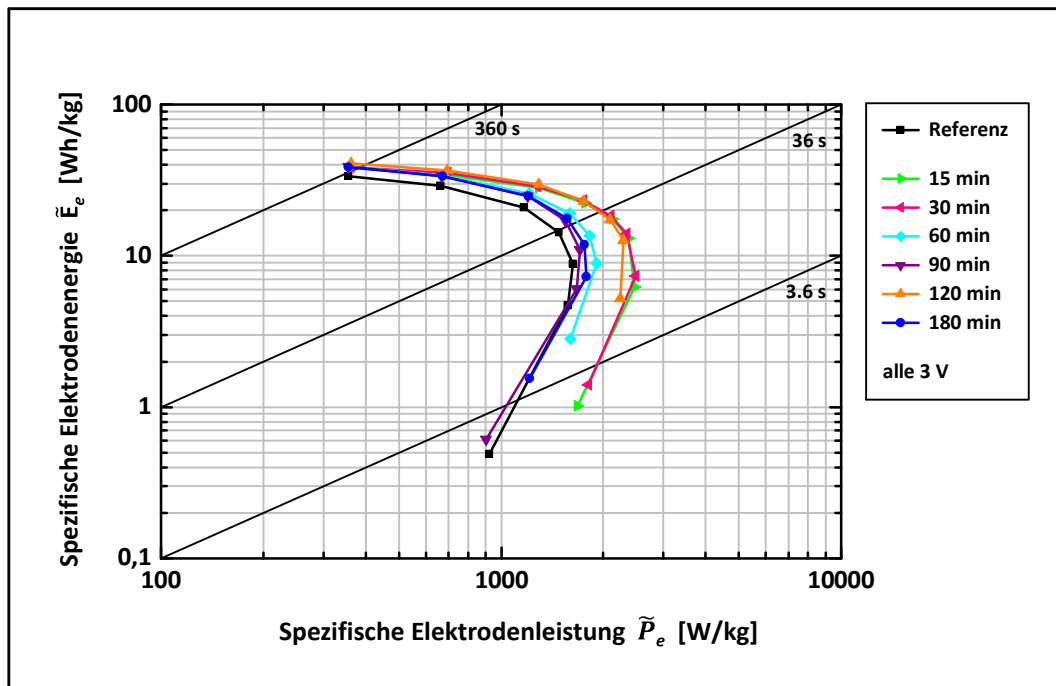


Abbildung 5.28: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung aus dem galvanostatischen Zyklisieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für die nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Für den Vergleich mit der chemischen Aktivierungsmethode wird auch abschließend ergänzend die Auftragung der Kapazitätsstabilität im Zusammenhang mit der Strombelastung in *Abbildung 5.29* gezeigt. Dabei hebt sich die Gruppe der aktivierten Materialien deutlich vom Referenzmaterial ab, das von anfänglichen 120 F/g bis auf unter 60 F/g abfällt bei einer Strombelastung von 6000 mA/g. Im Vergleich dazu erreicht das für 30 min aktivierte Material bei den gleichen Strömen noch über 65 % mehr an spezifischer Elektrodenkapazität mit Werten von über 100 F/g. Dieses Material fällt auch selbst bei über 8000 mA/g noch nicht unter den Wert von 60 F/g. Alle übrigen Aktivierungszeiten liegen bei der Kapazitätsstabilität zwischen dem Ausgangsmaterial und dem für 30 min aktivierten Kohlenstoff.

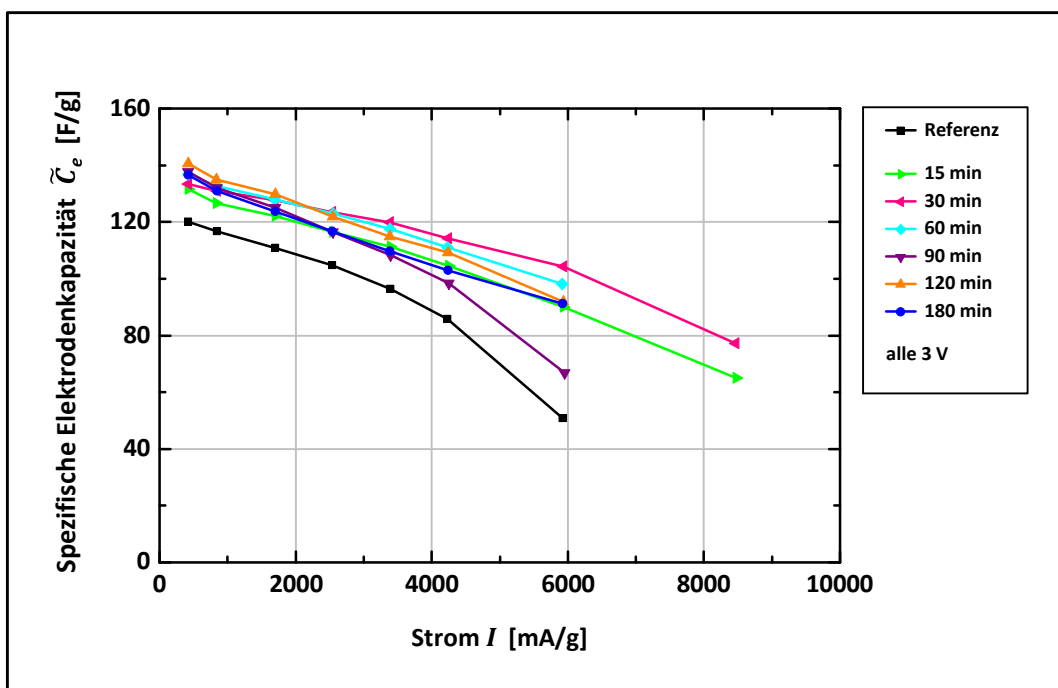


Abbildung 5.29: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für die nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zum Referenzmaterial aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Die nachträgliche physikalische Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid, der bereits durch Pyrolyse hergestellten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*, zeigt für kurze Aktivierungszeiten von bis zu 30 Minuten die besten Ergebnisse. Es konnte eine Steigerung der BET-Oberfläche, des Gesamtporen- und damit des Mikroporenvolumens erreicht werden, was im Vergleich zum Ausgangsmaterial zu höheren spezifischen Kapazitätswerten, höheren Leistungen und besserer Kapazitätsstabilität führte. Alle Aktivierungszeiten, die darüber hinausgingen, zeigten erneut eine lineare Zunahme der Oberfläche und des Mikroporenvolumens, doch die elektrochemischen Kennwerte erfüllten nicht die Erwartungen. Geringere Leistungen und Energien, sowie eine schlechtere Stabilität der Kapazität mit zunehmender Strombelastung waren die Folge. Die Materialeigenschaften konnten nur mit einer 30-minütigen Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid, im Hinblick auf die Anwendung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator, verbessert werden.

5.1.9 WÄSSRIGE ELEKTROLYTSYSTEME

Neben der Verwendung von organischen Elektrolyten für die Anwendung bis zu Spannungen von 3.0 V, können Superkondensatoren auch in wässrigen Elektrolyten betrieben werden. Für die Einschätzung des Verhaltens und der Eigenschaften in einem anderen Elektrolytsystem wurden die hergestellten Aktivkohlenstoffe auch in sauren und basischen Elektrolyten elektrochemisch vermessen. Allerdings kann dabei die zyklische Voltammetrie nur unterhalb der Zersetzungsspannung von Wasser durchgeführt werden, wodurch standardisiert nur bis zu einer Spannung von 0.8 V geladen und entladen wurde. Für die Charakterisierung in den drei wässrigen Elektrolyten von 1-molarer und 3.8-molarer Schwefelsäure, sowie 6-molarer Kalilauge, wurde der Kohlenstoff aus einer bei 1100°C karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens* herangezogen. In *Abbildung 5.30* sind die drei CV-Kurven aus der zyklischen Voltammetrie bei einer Spannung von 0.8 V und einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s gezeigt. Dabei erreichte der Kohlenstoff mit der Oberfläche von 1266 m²/g in dem sauren Elektrolyt der 1-molaren Schwefelsäure einen spezifischen Elektrodenkapazitätswert von 112 F/g. Bei der maximalen Leitfähigkeitskonzentration der Schwefelsäure von 3.8-molar, konnte ein Wert von 129 F/g und im basischen Elektrolyt der 6-molaren Kalilauge konnte der höchste spezifische Kapazitätswert mit 153 F/g erreicht werden. Allerdings ist hier an der Abweichung von der rechteckigen Form des CV-Kurvenverlaufs erkennbar, dass bereits im Rahmen dieses geringen Spannungsfensters Redox-Reaktionen auftreten. Diese sind jedoch reversibel, da sie einmal beim Laden im positiven ersten Quadranten und dann punktsymmetrisch beim Entladen im vierten negativen Quadranten erneut auftreten. Ein leichter Ansatz von unerwünschten chemischen Reaktionen während den Lade- und Entladevorgängen ist auch bei der höher konzentrierten Schwefelsäure erkennbar, die sich aber in der 1-molaren Schwefelsäure nicht zeigen. Aus dem galvanostatischen Zyklisieren bei einer Spannung von 0.8 V lässt sich die Abhängigkeit der Energie von der Leistung, das *Ragone*-Diagramm, generieren (siehe *Abbildung 5.31*). Der Kohlenstoff erreicht in der 1M H₂SO₄ bei einer charakteristischen Lade- und Entladezeit von 100 s eine spezifische Leistung von 200 W/kg bei einer verfügbaren spezifischen Energie von 2 Wh/kg. Eine Steigerung dieser Werte um 25 % wurde durch die Konzentrationserhöhung der Schwefelsäure von 1-molar auf 3.8-molar ermöglicht. Aber da bereits die CV-Kurven die höchsten Kapazitätswerte gezeigt haben, sind auch die höchsten Werte für Leistung und Energie dieses Kohlenstoffs in 6-molarer Kaliumhydroxidlösung zu verzeichnen. Bei der identischen Lade- und Entladezeit von 100 s sind hier eine spezifische Leistung von 300 W/kg und eine spezifische Energie von nahezu 3 Wh/kg vorhanden. Erklären lassen sich die höchsten Werte für die Kalilauge aufgrund der unterschiedlichen Wertigkeit und strukturellen Größe der dissoziierten Ionen der Schwefelsäure und der Kaliumhydroxidlösung. Wie in Kapitel 4.5.3 beschrieben, dissoziiert Schwefelsäure in Wasser zu H₃O⁺-Kationen und SO₄²⁻-Anionen. Kaliumhydroxidlösung hat dagegen zwei einwertige Ionen, das K⁺-Kation und das OH⁻-Anion. Auf atomarer Skala sind die solvatisierten Ionen der Kalilauge in ihrem Durchmesser kleiner als ein Molekül aus fünf Atomen, wie es das SO₄²⁻-Anion ist. Sind die zu adsorbierenden Ionen kleiner, so können sich an der Kohlenstoffoberfläche mehr Ionen anlagern und dadurch auch einen höheren Kapazitäts-, sowie

Leistungs- und Energiewert generieren. Auch die höchste Stabilität der spezifischen Kapazität über eine steigende Strombelastung ist in dem basischen Elektrolyt gewährleistet, wie es in *Abbildung 5.32* gezeigt ist. Beispielsweise liegt in 1M H_2SO_4 ab einer Strombelastung von 5000 mA/g der Kapazitätswert bereits unter 50 F/g, wobei der Kapazitätswert für 6M KOH bei dieser Belastung noch über 100 F/g liegt. Dieser Wert fällt erst unter 100 F/g, ab einer Strombelastung von mehr als 10.000 mA/g. Die immer höhere Strombelastung ist mit einer immer schnelleren Lade- und Entladezeit gleichzusetzen, was man auch an der exemplarischen Darstellung der Lade- und Entladekurven in *Abbildung 4.20* sehen kann. Je höher die Belastung für das gesamte System ist, desto weniger Zeit haben die Elektrolytionen, um in die „schwammartige“ Kohlenstoffmatrix hinein zu diffundieren und an der Oberfläche zu adsorbieren. Durch die geringe Zeit können sich somit weniger Ionen anlagern, wodurch die geringeren Kapazitätswerte zustande kommen. Sind allerdings die Ionen in ihren Ausmaßen kleiner und damit im System beweglicher, wie im Fall der Kaliumhydroxidlösung, dann reicht auch eine geringere Lade- und Entladezeit aus, um eine bestimmte Menge an Ionen zu adsorbieren und dadurch im Vergleich zur Schwefelsäure höhere Kapazitäts-, Leistungs- und Energiewerte zu erreichen. Eine Übersicht über die exakten Werte ist in *Tabelle 5.10* gezeigt. Die höchsten Kapazitäts-, Leistungs- und Energiewerte konnten für dieses Kohlenstoffmaterial in dem Elektrolyt 6M KOH erreicht werden.

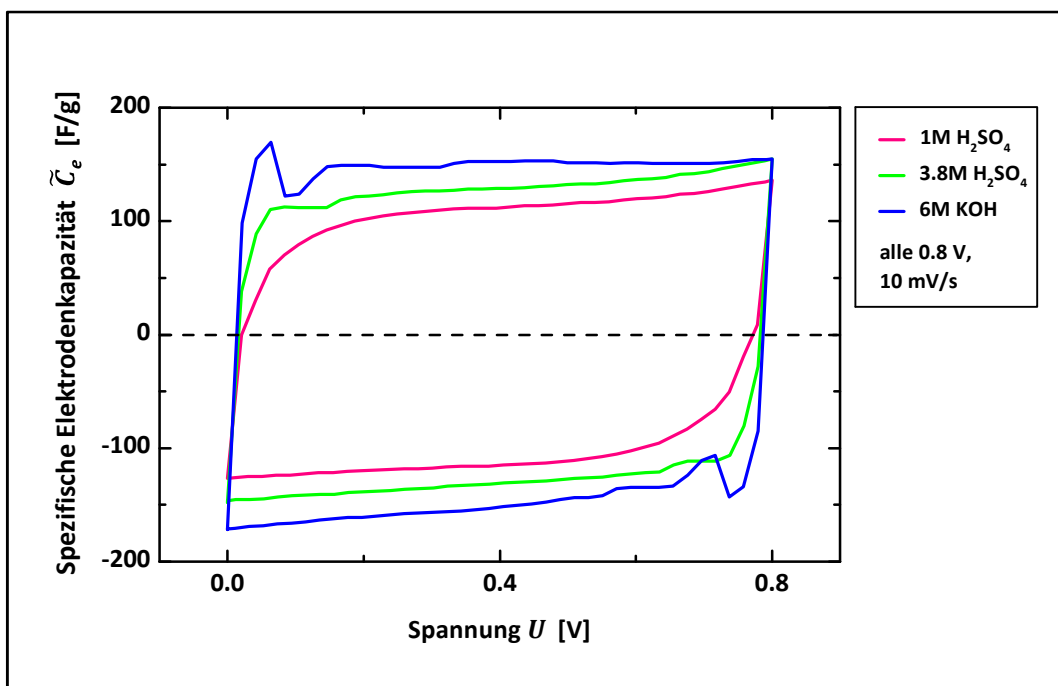


Abbildung 5.30: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie bis 0.8 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s für den Kohlenstoff aus einer bei 1100°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens* in den drei wässrigen Elektrolyten von 1M H_2SO_4 , 3.8M H_2SO_4 und 6M KOH

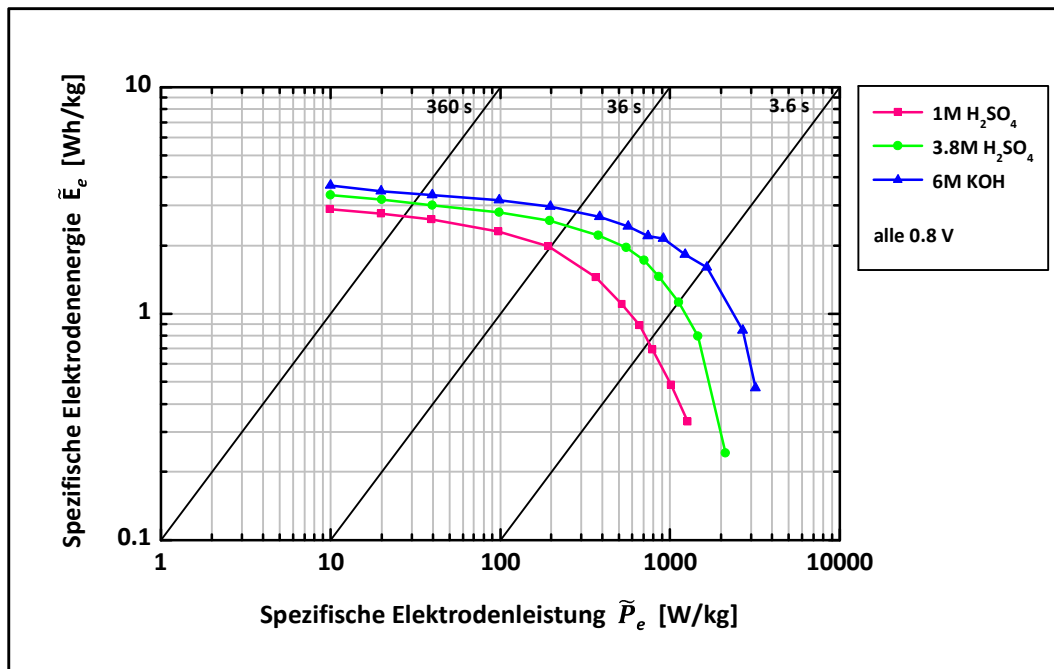


Abbildung 5.31: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung (Ragone-Diagramm) aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 0.8 V für den Kohlenstoff aus einer bei 1100°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens* in den drei wässrigen Elektrolyten von 1M H_2SO_4 , 3.8M H_2SO_4 und 6M KOH

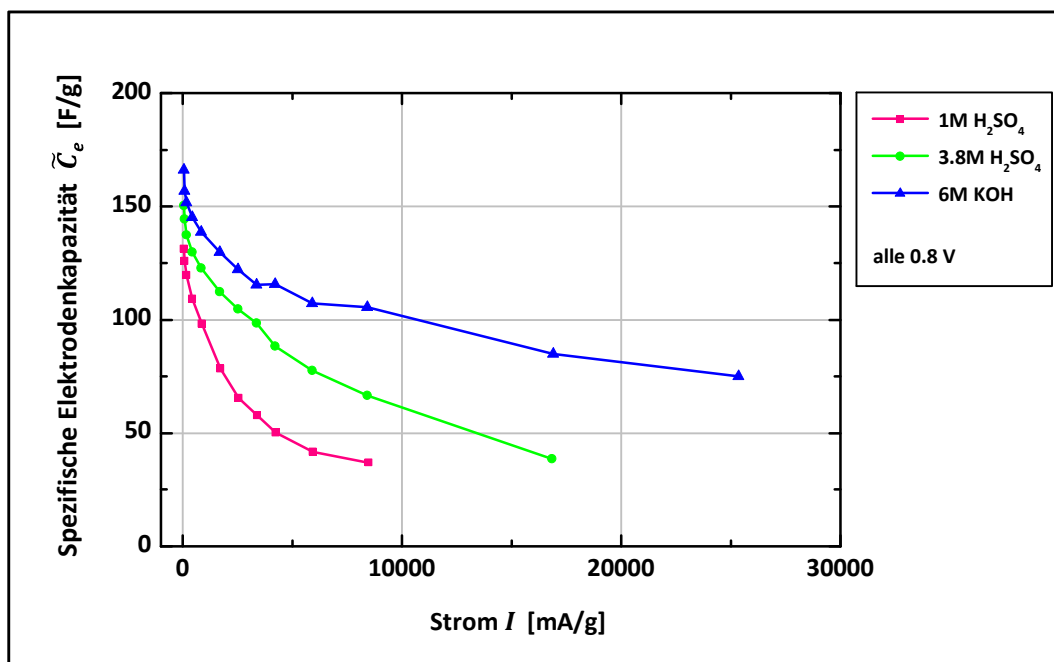


Abbildung 5.32: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 0.8 V für den Kohlenstoff aus einer bei 1100°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens* in den drei wässrigen Elektrolyten von 1M H_2SO_4 , 3.8M H_2SO_4 und 6M KOH

Elektrolyt	Zellspannung [V]	\tilde{C}_e [F/g]	E_{\max} [Wh/kg]	P_{\max} [W/kg]
1M H ₂ SO ₄	0.8	112	2.9	1273
3.8M H ₂ SO ₄	0.8	129	3.3	2127
6M KOH	0.8	153	3.7	3191

Tabelle 5.10: Kennwerte aus der zyklischen Voltammetrie und dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 0.8 V für den Kohlenstoff aus einer bei 1100°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens* in den drei wässrigen Elektrolyten von 1M H₂SO₄, 3.8M H₂SO₄ und 6M KOH

Neben dem pyrolysierten Elektrodenmaterial aus der Alge wurden auch Aktivkohlenstoffe in den wässrigen Elektrolyten charakterisiert, bei denen das karbonisierte Material aus der Braunalge zusätzlich mit Kaliumhydroxid aktiviert worden war und damit eine höhere Porosität vorlag. Dabei werden jeweils zwei unterschiedlich stark aktivierte Proben innerhalb eines Elektrolytsystems miteinander verglichen, wobei der Massenanteil des Aktivierungsreagenzes einmal zwei und einmal fünf Anteilen entsprach. Die anfängliche BET-Oberfläche lag bei 1778 m²/g, die Aktivierung von C : KOH = 1 : 2 [wt.] erhöhte diese auf 2442 m²/g und C : KOH = 1 : 5 [wt.] erreichte einen Wert von 2995 m²/g. In *Tabelle 5.11* sind die spezifischen Kapazitätswerte in den drei unterschiedlichen Elektrolytsystemen zusammengefasst. Der im Massenverhältnis 1 : 2 aktivierte Kohlenstoff konnte dabei in der basischen Kaliumhydroxidlösung den höchsten Kapazitätswert von 209 F/g erzielen. Beispielsweise nannten *BICHAT et al.* [27] für die pyrolysierte Braunalge *Lessonia nigrescens* mit der BET-Oberfläche von 746 m²/g in 1M H₂SO₄ einen Kapazitätswert von 255 F/g und in 6M KOH einen Wert von 201 F/g. Gemäß der Argumentation von *BICHAT* sollen diese hohen Werte allein durch die Existenz von vielen Sauerstoff-Oberflächenfunktionalitäten und die dadurch auftretenden Pseudokapazitäten zustande gekommen sein. Jedoch im Vergleich erreichte der hergestellte Aktivkohlenstoff, der eine BET-Oberfläche von 2442 m²/g besaß, einen spezifischen Elektrodenkapazitätswert in 1M H₂SO₄ von 181 F/g und in 6M KOH einen Wert von 209 F/g. Die Werte im Elektrolyt KOH sind vergleichbar, obwohl die BET-Oberflächen um ein Vielfaches auseinander liegen und in der wässrigen Schwefelsäure ist der hohe Kapazitätswert von 255 F/g nicht einmal mit dem Vielfachen der Oberfläche zu erreichen. Aufgrund dessen bleibt dieser extrem hohe Wert von 255 F/g bei solch geringer Oberfläche von 746 m²/g zu hinterfragen. Denn betrachtet man den Zusammenhang der Kapazitätswerte in wässrigen Elektrolyten zu denen im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN (vgl. *Abbildung 5.69*), dann ist für alle drei wässrigen Elektrolyte 1M H₂SO₄, 3.8M H₂SO₄ und 6M KOH eine lineare Abhängigkeit zu erkennen. Sind die Kapazitätswerte eines Kohlenstoffmaterials im organischen Medium maximal, dann sind sie es auch in dem jeweiligen wässrigen Elektrolyt. Diese Linearität wurde unabhängig vom Ausgangsrohstoff, aus den Kapazitätswerten der zyklischen Voltammetrie im organischen und wässrigen Medium für die hergestellten Aktivkohlenstoffe, aufgetragen. Diese gefundene Abhängigkeit widerspricht der Theorie, dass auch geringe BET-Oberflächen von unter

1000 m²/g sehr hohe Kapazitätswerte von über 200 F/g in wässrigen Systemen ausbilden können. In den vorangegangenen Kapiteln 5.1.4 und 5.1.5 wurde gezeigt, dass das ausgebildete Mikroporenvolumen am höchsten ist, wenn die generierte BET-Oberfläche am höchsten ist und wenn das Mikroporenvolumen am höchsten ist, dann ist auch der Kapazitätswert im organischen Elektrolyt am höchsten. Damit lässt sich schlussfolgern, dass auch der Adsorptionsmechanismus der wässrigen Elektrolytionen von H₃O⁺, SO₄²⁻, K⁺ oder OH⁻, am besten ausgeprägt ist, wenn genügend Oberfläche für die Anlagerung zur Verfügung steht und der Beitrag der Pseudokapazitäten kann unmöglich so hoch sein, um einen Unterschied in der Oberfläche von 750 m²/g auf 2500 m²/g auszugleichen.

Elektrodenmaterial [wt.]	Elektrolyt	\tilde{C}_e [F/g]
C : KOH = 1 : 2	1M H ₂ SO ₄	181
C : KOH = 1 : 2	3.8M H ₂ SO ₄	189
C : KOH = 1 : 2	6M KOH	209
C : KOH = 1 : 5	1M H ₂ SO ₄	207
C : KOH = 1 : 5	3.8M H ₂ SO ₄	193
C : KOH = 1 : 5	6M KOH	204

Tabelle 5.11: Spezifische Elektrodenkapazitätswerte aus der zyklischen Voltammetrie des nachträglich mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffs aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* in den drei wässrigen Elektrolytsystemen 1M H₂SO₄, 3.8M H₂SO₄ und 6M KOH

5.1.10 CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE

Wie bereits im Kapitel 4.4 gezeigt wurde, konnten die als Pellets präparierten Aktivkohlenstoffpulver durch die Verwendung einer so genannten „T-Messzelle“ mit einer Quasi-Referenzelektrode (vgl. *Abbildung 4.12 b*) elektrochemisch vermessen werden. Dazu wurde ein dünner Platindraht exakt zwischen die beiden Separatoren platziert, die einen Kontakt zwischen der positiven Elektrode (*Anode*) und negativen Elektrode (*Kathode*) vermeiden sollten, aber durchlässig für die Elektrolytionen waren. Anschließend ermöglichte die Messtechnik die Aufzeichnung der Strom-, Spannungs- und Zeitwerte für die gesamte Messzelle der zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren, sowie die getrennte Detektion der Spannung für jede einzelne Elektroden-seite während der zyklischen Voltammetrie zwischen 0 – 3 V. Aus der Spannungsänderung an der positiven oder negativen Elektrode kann dann gemäß folgendem Zusammen-

hang die Kapazität in der normierten Einheit Farad pro Gramm, für die positive oder negative Elektrode berechnet werden:

$$\tilde{C}_e = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta U_e \cdot 0.85 \cdot m_e} \quad (5.1)$$

Dabei ist \tilde{C}_e die spezifische Kapazität der entsprechenden Elektrode in Farad pro Gramm, I der gemessene Strom für das gesamte System in Ampere, Δt die Zeitänderung in Sekunden, ΔU_e die Spannungsänderung in Volt an der entsprechenden Elektrode, 0.85 ist der prozentuale Anteil des Aktivkohlenstoffs bei der Pelletmischung (vgl. Kapitel 4.4) und m_e ist die Masse des Elektrodenpellets an der entsprechenden Elektrode in Gramm. Aufgrund der Gleichung (2.1) sind die Kapazitäten der einzelnen Elektroden um einiges höher als die Kapazität für das Gesamtsystem der Testzelle und die Gesamtkapazität wird durch die Elektrode mit der geringeren Kapazität kontrolliert [67]. Aus dieser Berechnung kann dann die Kapazität in Abhängigkeit der Spannung als zyklisches Voltammogramm dargestellt werden, wobei der negative Spannungsbereich der negativen Elektrode und der positive Spannungsbereich der positiven Elektrode entspricht. Alle gezeigten Messungen mit Quasi-Referenzelektrode wurden in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN durchgeführt und aufgrund der bekannten Materialeigenschaften können so interessante Informationen über den Adsorptionsprozess der Elektrolytionen gewonnen werden. An der negativen Elektrode können sich somit Hinweise für die Anlagerung der TEA⁺-Ionen und an der positiven Elektrode für die BF₄⁻-Ionen ergeben.

Für den Rohstoff der Braunalge *Lessonia nigrescens* werden zunächst zwei Kohlenstoffe miteinander verglichen, die durch eine Karbonisierung bei sonst gleichen Ofenbedingungen hergestellt wurden, nur einmal betrug die Temperatur 900°C und einmal 1100°C. Die Abhängigkeiten der Kapazitäten von der Spannung für die beiden Materialien sind in der *Abbildung 5.33* aufgetragen. Die Werte für Strom, Spannung und Zeit wurden durch die zyklische Voltammetrie zwischen 0 – 3 V bei einer Vorschubspannung von 10 mV/s aufgenommen. Die Auftragung der spezifischen Elektrodenkapazität gegenüber dem Potential repräsentiert die Antwort sowohl der negativen als auch der positiven Elektrode. Falls der Strom in der Zelle durch eine niedrig-kapazitive Elektrode begrenzt ist, so ist dies durch die unterschiedlichen Ausmaße der Spannungsfenster in den Kurvenverläufen zu erkennen und dies deutet auf unterschiedliche Kapazitätswerte an der positiven und negativen Elektrode hin. Um die angelegte Spannung zu halten, wird die Elektrode mit der geringeren Kapazität dazu gezwungen, in einem breiteren Spannungsbereich zu arbeiten [81]. Das heißt, je höher die Spannung an einer Elektrode ist, desto geringer ist der Kapazitätswert. Dies wird auch durch die indirekte Proportionalität der Spannung zur Kapazität (vgl. Gleichung (2.5)) begründet.

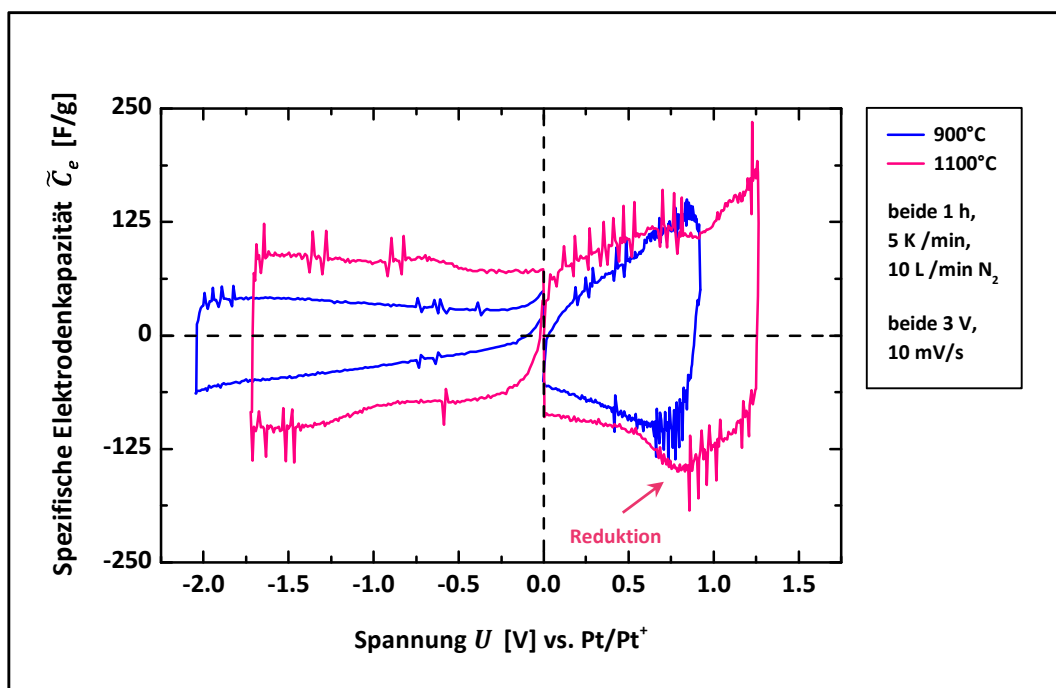


Abbildung 5.33: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) von 0 – 3 V und einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den Kohlenstoff aus der bei 900°C und 1100°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

Im Vergleich zu den zyklischen Voltammogrammen des gesamten Systems (vgl. z.B. *Abbildung 5.21*), zeigt die Trennung von Anode und Kathode die unterschiedlichen Vorgänge an den Elektroden bei der Kapazitätsgenerierung. Für die Kohlenstoffe aus der bei unterschiedlichen Temperaturen karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens* ist deutlich erkennbar, dass innerhalb des Spannungsbereichs von maximal 3.0 V an beiden Elektroden immer wieder Kapazitätsspitzen aufgrund von sehr kleinen Spannungsänderungen innerhalb eines detektierten Zeitintervalls auftreten. Diese Abweichungen vom eigentlichen Kapazitätsverlauf sind nicht als Transferprozesse von Elektronen zu deuten, sondern als Unregelmäßigkeiten in der Detektion der Messwerte, die rein von der Kohlenstoffpräparation und dem Messaufbau herrühren. Neben diesen kleineren scharfen Peaks ist auf Seiten der positiven Elektrode im Bereich der Entladung (negative Kapazitätswerte) für das bei 1100°C karbonisierte Material ein langgezogener Peak innerhalb des gesamten Kurvenverlaufs erkennbar. Dabei handelt es sich nun tatsächlich um eine irreversible Reduktion, die einen pseudo-kapazitiven Beitrag liefert. Würde ein Peak bei den positiven Kapazitätswerten auftreten, so findet eine irreversible Oxidation statt. Lässt sich eine Punktsymmetrie eines Peaks innerhalb des Ladens und Entladens an einer Elektrode erkennen, so sind die auftretenden Redox-Reaktionen reversibel [280]. Der bei geringerer Temperatur behandelte Rohstoff zeigt keinerlei Redox-Reaktionen, jedoch geht das Kapazitätsfenster der positiven Elektrode erst mit zunehmender Spannung richtig auf, in Form eines Schmetterlingsflügels. Diese Interpretationen der CV-Kurven werden in der Fachliteratur der Elektrochemie detailliert erläutert [224, 281 – 283] und wurden

ebenfalls im Zusammenhang mit elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren in den ein oder anderen Veröffentlichungen diskutiert [284 – 287]. An der positiven Elektrode ist das Spannungsfenster mit 0.9 V (U^+) für das 900°C-Material auch deutlich kleiner, als für das 1100°C-Material mit 1.26 V. Dementsprechend ist die Situation an der negativen Elektrode exakt umgekehrt, hier erreichte das 900°C-Material einen Wert von 2.06 V (U^-) und das 1100°C-Material 1.73 V. Das heißt, für beide Kohlenstoffe ist der Spannungswert an der Anode geringer als an der Kathode, wodurch jeweils die Kapazitäten durch die Adsorption der BF_4^- -Ionen höher sind als auf Seiten der negativen Elektrode. Allerdings wird die Gesamtkapazität von der Elektrode mit der geringeren Kapazität kontrolliert, was für diese beiden Pulver auf Seiten der Kathode durch die Adsorption der TEA^+ -Ionen stattfindet. Die Kapazitätswerte der Zell-Kapazität, der Elektrodenkapazität aus der Gesamtmessung und der einzelnen Elektroden wurden für die gesamte zyklische Voltammetrie zwischen 0 – 3 V berechnet und die angegebenen Werte (vgl. *Tabelle 5.12*) sind bei der mittleren Spannung von 1.5 V herausgenommen. Das 900°C-Material erreichte an der negativen Elektrode eine spezifische Kapazität von 38 F/g (C_e^-) und an der positiven Elektrode 108 F/g (C_e^+). Bereits bei diesem Beispiel ist ein sehr großer Unterschied zwischen den beiden Elektrodenseiten erkennbar. Die berechnete spezifische Elektrodenkapazität aus der Messung der gesamten Testzelle ergab einen Wert von 56 F/g, der auch noch deutlich unter dem Mittelwert der beiden Elektrodenkapazitäten liegt. Dies resultiert aus den unterschiedlichen Spannungswerten zwischen den zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren und der tatsächlichen Spannung an einer Elektrode. Aufgrund der Reihenschaltung ergibt die Summe der beiden Elektrodenspannungen den Gesamtwert der Zellspannung, aber die realen Werte verhalten sich nicht wie ein symmetrisches System und diese Annahme steckt in der Berechnung der Elektrodenkapazität aus der Messung der gesamten Testzelle. Doch durch die getrennte Messung von Anode und Kathode wird nun deutlich, dass diese Annahme nicht richtig ist, da die Kapazitätswerte der Anode und Kathode sich unterscheiden. Im Vergleich dazu erreichte das 1100°C-Material an der negativen Elektrode eine spezifische Kapazität von 80 F/g und an der positiven Elektrode 119 F/g. Folglich erzielt die Adsorption der BF_4^- -Ionen an beiden porösen Kohlenstoffoberflächen einen höheren Kapazitätswert, als die Adsorption der TEA^+ -Ionen an der negativen Elektrode. Dieses Verhalten ist anhand der Porenradienverteilungen für die beiden unterschiedlichen Aktivkohlenstoffe erklärbar (vgl. *Abbildung 5.6*). Im Mesoporenbereich zwischen einem Porenradius von 2 – 15 nm besitzen beide Materialien eine breite Verteilung der Porengrößen. Dabei liegt das zur Verfügung stehende Gesamtporenvolumen nach *QSDFT* für das 1100°C-Material bei 0.79 cm³/g und für das 900°C-Material bei 0.64 cm³/g. Durch die leicht zugänglichen Mesoporen können die kleineren BF_4^- -Ionen sehr gut und schnell in den Bereich der Mikroporen vordringen und sich dort anlagern. Da auch beide Kohlenstoffe einen höheren Anteil an Mikroporenvolumen nach *QSDFT* als Mesoporenvolumen besitzen, passen mehr von den kleineren BF_4^- -Ionen in das höhere Volumen, als größere TEA^+ -Ionen in das kleinere Volumen und dadurch sind auch die Kapazitätswerte für beide Materialien auf Seiten der positiven Elektrode höher.

Temperatur [°C]	\tilde{C}_{Zelle} (Zellmessung) [F/g]	\tilde{C}_e (Zellmessung) [F/g]	U^+ [V]	U^- [V]	\tilde{C}_e^+ [F/g]	\tilde{C}_e^- [F/g]
900	14	56	0.90	2.06	108	38
1100	24	96	1.26	1.73	119	80

Tabelle 5.12: Spannungs- und spezifische Kapazitätswerte für die Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den Kohlenstoff aus der bei 900°C und 1100°C karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens* im Vergleich zu den Daten aus der Messung des Gesamtsystems

Für die Versuchsreihe, bei der die bereits karbonisierte Braunalge noch zusätzlich mit Kaliumhydroxid aktiviert wurde, sind die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die negativen und positiven Elektroden für alle Aktivierungsstufen in der *Abbildung 5.34* aufgetragen. Auch hier weisen alle Kurvenverläufe auf beiden Elektrodenseiten Kapazitätsspitzen auf, die in Form der scharfen Peaks erkennbar sind. Zudem besitzt das im Verhältnis C : KOH = 1 : 2 [wt.] aktivierte Material bei Erreichen der maximalen positiven Spannung einen großen pseudo-kapazitiven Beitrag von einer irreversiblen Oxidations-Reaktion. Alle Aktivkohlenstoffe generierten auf Seiten der negativen Elektrode eine näher an der Idealform eines Rechtecks liegende Kapazitätsantwort für ein rein kapazitives Verhalten einer Doppelschicht, als an der positiven Elektrode, wo der Verlauf der spezifischen Kapazität stärker abweicht. Bei der Zyklisierung des gesamten Zellsystems beider Elektroden erreichten die maximale Kapazität von 160 F/g die im Verhältnis C : KOH = 1 : 4 [wt.] und C : KOH = 1 : 5 [wt.] aktivierten Kohlenstoffe. Bei der Einzelbetrachtung erreichte die vierte Aktivierungsstufe die höchste spezifische Kapazität von 168 F/g durch die Adsorption der BF₄⁻-Ionen an der Anode und die fünfte Aktivierungsstufe erreichte die höchste spezifische Kapazität von 158 F/g durch die Adsorption der TEA⁺-Ionen an der Kathode.

Als einzige Auffälligkeit zeigt die Porenradienverteilung der vierten Aktivierungsstufe (vgl. *Abbildung 5.20*) im Mikroporenbereich einen sehr geringen Anteil der aller kleinsten Mikroporen mit einem Radius von 0.18 nm, die unzugänglich sind, und einen sehr hohen Anteil der Poren mit einem Radius von 0.41 nm. Dies würde dafür sprechen, dass sich die kleinen BF₄⁻-Ionen mit einem unsolvatisierten Durchmesser von 0.48 nm eventuell sogar in die aller kleinsten Poren mit einem Durchmesser von 0.36 nm „quetschen“ können. Oder alleinig der Volumenunterschied von 8 % mehr für die Porenklasse mit einem Radius von 0.41 nm begünstigt die verstärkte Anlagerung der positiven Elektrolytionen an der Kathode. Denn theoretisch wäre dies die einzig zugängliche Mikroporenklasse für die TEA⁺-Ionen (Durchmesser unsolvatisiert 0.67 nm). Innerhalb der Aktivierungsstufen vom kleinsten zum größten spezifischen Kapazitätswert, nimmt die Adsorption an der Anode um 20 % und an der Kathode nur um 16 % zu. Das heißt, durch die Zunahme des Mesoporenvolumens nach *QSDFT* können mehr von den größeren Elektrolytionen adsorbiert werden, aber gleichzeitig auch mehr von den kleineren Ionen. Die hochporösen Eigenschaften des Aktivkohlenstoffs der höchsten

Aktivierungsstufe mit fünf Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids begünstigen sowohl die Adsorption der BF_4^- -Ionen als auch der TEA^+ -Ionen am besten, da hier die erreichten Einzelkapazitätswerte mit am höchsten sind. Das heißt, die generierte Porosität dieses Materials war innerhalb der Versuchsreihe die am höchsten kapazitive. Die Auswertung nach der *QSDFT* ergab dabei innerhalb der Aktivierungsreihe für dieses Material den geringsten Volumenanteil der Mikroporen bis zu einem Radius von 1 nm mit 29 % und den maximalen Anteil des Mesoporenvolumens mit 71 % des Gesamtporenvolumens. Dies würde bedeuten, dass die kleinsten Mesoporen auch ganz entscheidend sind für die Anlagerung der kleineren Elektrolytionen und nicht wie vermutet eher für die größeren Ionen. Beide Materialien der vierten und fünften Aktivierungsstufe erreichten eine spezifische Elektrodenkapazität von 160 F/g bei der elektrochemischen Charakterisierung der gesamten Messzelle in 1M TEABF_4/AN . Einzig durch diesen identischen Wert würde die Annahme im Raum stehen, dass die Adsorption der Elektrolytionen und damit die Kapazitätsgenerierung bei beiden identisch ablaufen. Doch hier zeigt die Trennung der Vorgänge mit Hilfe der Referenzelektroden-Messung eindeutige Unterschiede in den Spannungs- und Kapazitätswerten. Für alle Aktivierungsstufen wird deren Gesamtkapazität durch die Anlagerung der TEA^+ -Ionen kontrolliert, da die Kapazitätswerte an der Kathode immer niedriger sind als an der Anode und je höher die Kapazitätswerte im Einzelnen sind, desto höher ist auch der gesamte Wert. Auch hier sind für alle fünf Massenverhältnisse der chemischen Aktivierung die jeweiligen Spannungs- und Kapazitätswerte in der *Tabelle 5.13* übersichtlich zusammengefasst.

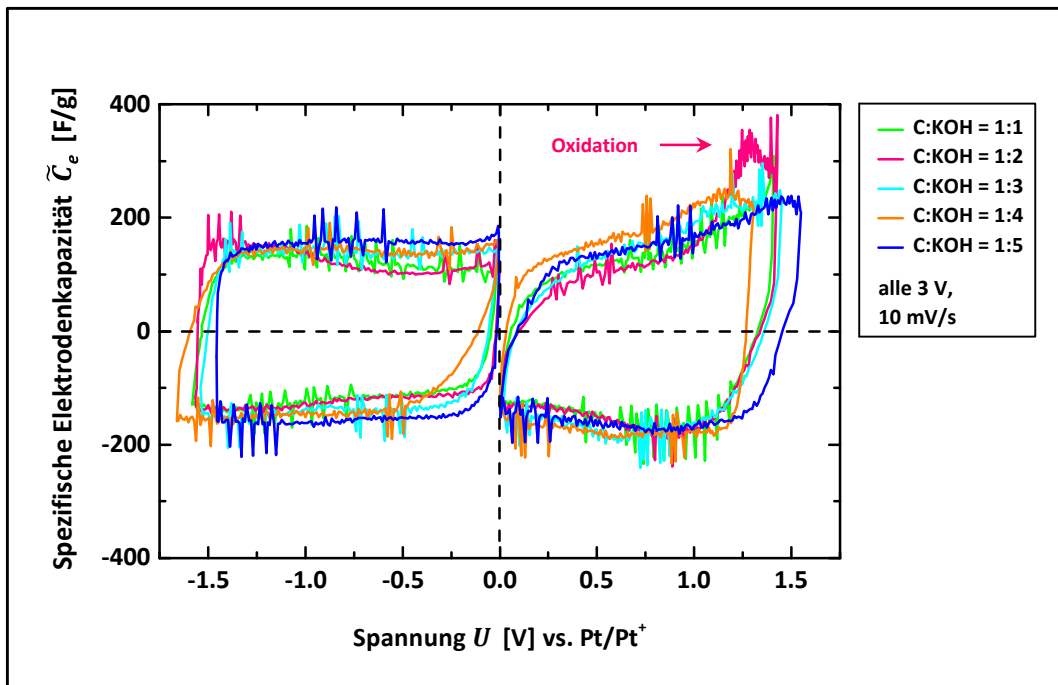


Abbildung 5.34: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) von 0 – 3 V und einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF_4/AN für die nachträglich in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

KOH-Anteil [wt.]	\tilde{C}_{Zelle} (Zellmessung) [F/g]	\tilde{C}_e (Zellmessung) [F/g]	U^+ [V]	U^- [V]	\tilde{C}_e^+ [F/g]	\tilde{C}_e^- [F/g]
1	35	140	1.40	1.58	140	136
2	35	140	1.43	1.57	136	133
3	39	156	1.45	1.53	156	146
4	40	160	1.30	1.39	168	146
5	40	160	1.28	1.46	167	158

Tabelle 5.13: Spannungs- und spezifische Kapazitätswerte für Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den nachträglich mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoff aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* im Vergleich zu den Daten aus der Messung des Gesamtsystems

Die spezifischen Kapazitätswerte für Anode und Kathode zeigten deutliche Unterschiede. Dies kann zum einen aus der vorhandenen Porenradienverteilung resultieren, da es sich bei dem Aktivkohlenstoff nicht um ein Pulver mit einer bestimmten Porenklasse handelt, so dass ein Elektrodenpellet nie wie das andere sein kann. Jedes Pellet kann mal mehr von der einen Porenklasse oder mal mehr von der anderen Porenklasse beinhalten. Zum anderen kommt der Faktor der stark unterschiedlich großen Elektrolytionen ins Spiel, wobei sich die Adsorption der BF₄⁻-Ionen immer an der Anode und die Adsorption der TEA⁺-Ionen an der Kathode abspielt. Eine weiterführende Idee zur Optimierung der Kapazitätsgenerierung wäre die gezielte Auswahl eines Anodenmaterials, dass sich am besten in Bezug auf die BF₄⁻-Adsorption verhält und identisch dazu ein optimal geeignetes Kathodenmaterial für die TEA⁺-Adsorption wählt. Aufgrund der unterschiedlichen Elektrodenkapazitäten, generiert auch jede Elektrode durch die direkte Proportionalität der Kapazität zur Energie und Leistung (vgl. Gleichung (2.8) und (2.9)) unterschiedliche spezifische Energien und Leistungen. Diese konnten somit aus den Elektrodenkapazitäten berechnet werden und wie in *Abbildung 5.35* zu sehen ist, im *Ragone*-Diagramm dargestellt werden. Links im Bild sind die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung für die Kathode zu sehen und rechts im Bild für die Anode. Dabei fällt sofort auf, dass nicht ein und dasselbe Aktivmaterial auf beiden Adsorptionsseiten die höchsten Energie- und Leistungswerte erreicht. Da die „Porenzusammensetzung“ der Elektroden eines Aktivkohlenstoffs nicht beeinflusst werden kann, liegt der entscheidende Grund für dieses Verhalten in den unterschiedlichen Dimensionen des TEA⁺-Ions und BF₄⁻-Ions. Für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoff aus der Braunalge verhält sich das Material der fünften Aktivierungsstufe in Bezug auf Energie- und Leistungsausbeute am besten. Es liegt mit seinen erreichten Werten über allen anderen niedriger aktivierten Pulvern und erreicht bei einer geringen Strombelastung anfänglich eine Energie von 60 Wh/kg, die durch aufoktroyierte, höhere Ströme auf einen Wert von 20 Wh/kg

abfällt. Im gleichen Zug erhöht sich allerdings die Leistung von unter 500 W/kg auf 8000 W/kg. Am schlechtesten für die Adsorption der größeren Kationen verhält sich das im gleichen Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff und Kaliumhydroxid aktivierte Material. Dagegen auf Seiten der Anode ist das beste Aktivmaterial der Kathode das schlechteste für hohe Energien und Leistungen, mit anfangs über 30 Wh/kg fällt die Energie sogar bei Zunahme der Strombelastung auf unter 5 Wh/kg ab. Da dieser Aktivkohlenstoff den größten Anteil an Mesoporen besitzt, zeigt diese Auftragung, dass das Mesoporenvolumen nahezu verlorenes Volumen ist für die Adsorption der BF_4^- -Ionen. Die höchsten Elektrodenenergien und -leistungen schaffen durch die Adsorption der kleineren Anionen dagegen die Aktivmaterialien der ersten und zweiten Aktivierungsstufe, die einen wesentlich geringeren Anteil an Mesoporen besitzen und über 50 % mikroporös sind. Für die beiden Materialien konnten durch geringe Ströme Energien von an die 50 Wh/kg erreicht werden, die allerdings ebenfalls bei größeren Belastungen deutlich unter den Wert von 10 Wh/kg einbrechen. Gleichzeitig gehen die Werte der spezifischen Elektrodenleistung nicht über den Wert von 4000 W/kg hinaus, was unter der Hälfte des besten Materials der Kathode liegt. Bei einer mittleren Betriebszeit von 36 s konnte an der Kathode die höchste Energie von um die 35 Wh/kg mit einer Leistung von an die 4000 W/kg erreicht werden und im Vergleich dazu erreichte das beste Material auf Seiten der Anode bei gleicher Betriebszeit nur eine spezifische Energie von knapp über 20 Wh/kg, bei einer spezifischen Leistung von 2000 W/kg.

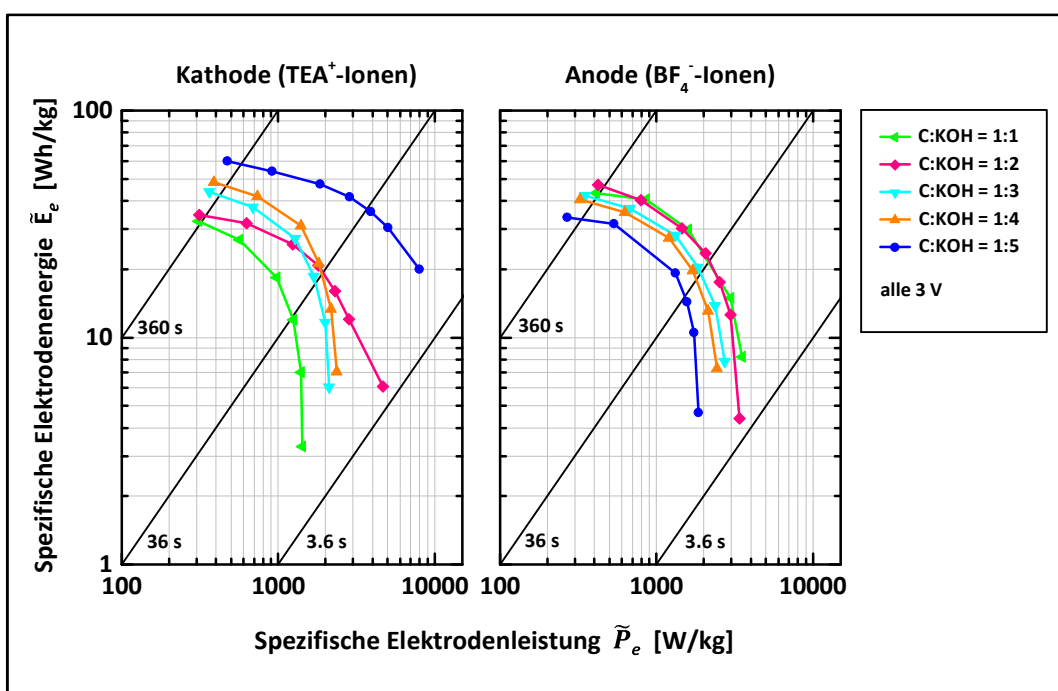


Abbildung 5.35: Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung in getrennter Auftragung für die Anode und Kathode aus dem galvanostatischen Zyklisieren mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) bis 3.0 V in 1M TEABF_4/AN für die nachträglich in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Neben den nachträglich chemisch aktivierten Kohlenstoffen werden auch drei ausgewählte Aktivierungszeiten der physikalischen Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid genauer betrachtet. Die Abhängigkeiten der spezifischen Kapazitäten von der Spannung für die negative und positive Elektrode sind für die drei Aktivierungszeiten von 60, 120 und 180 min in der *Abbildung 5.36* aufgetragen. Für die am längsten aktivierte Probe ist zu erkennen, dass die Kapazität im Vergleich zu den beiden anderen das geringste Niveau auf Seiten der negativen Elektrode bei Potentialen zwischen 0.6 – 1.3 V aufweist. Jedoch liegen keine größeren Unterschiede in der Kapazität wie bei den chemisch aktivierten Materialien vor. Alle drei Aktivkohlenstoffe zeigen einen Oxidations-Peak beim Laden der positiven Elektrode und vor allem das dreistündig aktivierte Material zeigt auch eine leichte Reduktion beim Entladen der Anode. Das Spannungsfenster der negativen Elektrode ist dabei auch mit 1.51 V und 1.56 V leicht größer als für die positive Elektrode mit maximalen 1.49 V. Das heißt, die maximalen Kapazitäten werden über die Adsorption der BF_4^- -Ionen generiert, wobei ein rein kapazitives Verhalten der Doppelschicht eher die Kathode mit ihrer rechteckigeren Form zeigt. Die höchsten Kapazitäten erreichte das zweistündig aktivierte Pulver, das durch die Adsorption der TEA^+ -Ionen eine spezifische Kapazität von 139 F/g und durch die Adsorption der BF_4^- -Ionen sogar 152 F/g generierte und folglich den höchsten Elektrodenkapazitätswert aus der Gesamtmessung von 145 F/g erzielte (vgl. *Tabelle 5.14*). Allerdings wird auch hier aufgrund des Kehrbruchs in dem Zusammenhang für die Reihenschaltung von zwei Kondensatoren, die Gesamtkapazität für beide Elektroden durch die Anlagerung der TEA^+ -Ionen bei allen drei Materialien kontrolliert. Bei der Porenradienverteilung der Mikroporen (vgl. *Abbildung 5.26*) ist für den am höchsten kapazitiven Aktivkohlenstoff auffällig, dass die Porenklasse mit einem Radius von 0.41 nm nicht vorhanden ist. Das heißt, das Fehlen der Porenklasse im Mikroporenbereich, die für die unsolvatisierten TEA^+ -Ionen zugänglich wäre, begünstigt in Folge dessen stärker die Adsorption der BF_4^- -Ionen. Diese verstärkte Anlagerung der kleineren Elektrolytionen brachte die maximale Kapazität hervor, was rein auf die geometrischen Größen der Ionen zurück zu führen ist. Denn bei kleineren Ausmaßen können an der Oberfläche mehr Ionen adsorbiert werden, was zusätzlich noch von der Bulkleitfähigkeit des Kohlenstoffs abhängt.

Für die sowohl chemisch als auch physikalisch nachträglich aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* wird die spezifische Kapazität durch die Kathode und deren TEA^+ -Adsorption limitiert, jedoch die größeren Elektrodenkapazitäten werden aufgrund der kleineren Spannungsfenster an der Anode durch die BF_4^- -Adsorption erzeugt. Durch die Messungen mit Quasi-Referenzelektrode konnten die Materialeigenschaften der Aktivkohlenstoffe aus der Braunalge und ihre Porositätsstruktur in Zusammenhang mit der Adsorption der Elektrolytionen gebracht werden.

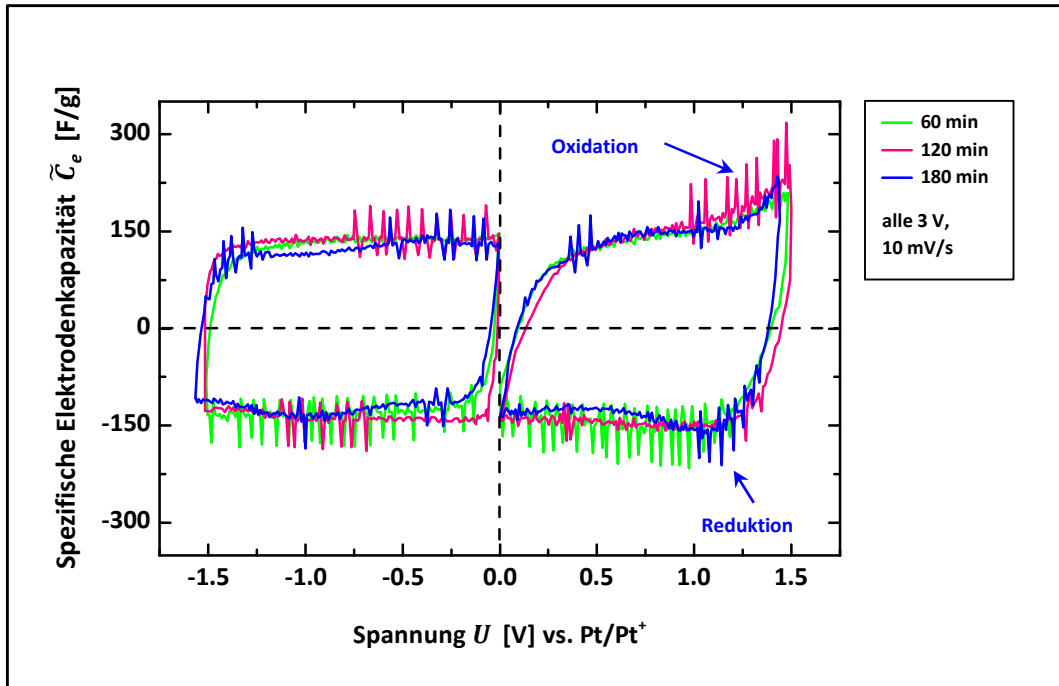


Abbildung 5.36: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) von 0 – 3 V und einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für die nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Aktivierungszeit [min]	\tilde{C}_{Zelle} (Zellmessung) [F/g]	\tilde{C}_e (Zellmessung) [F/g]	U^+ [V]	U^- [V]	\tilde{C}_e^+ [F/g]	\tilde{C}_e^- [F/g]
60	34	140	1.49	1.51	143	136
120	37	145	1.49	1.51	152	139
180	33	132	1.44	1.56	145	119

Tabelle 5.14: Spannungs- und spezifische Kapazitätswerte für die Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Kohlenstoff aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* im Vergleich zu den Daten aus der Messung des Gesamtsystems

5.1.11 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Für die Anwendung der hergestellten Aktivkohlenstoffe im elektrochemischen Doppelschichtkondensator ist eine weitere sehr bedeutsame Materialeigenschaft der Widerstand bzw. die Leitfähigkeit des Kohlenstoffs. Bei den dafür durchgeführten Messungen bei Raumtemperatur (25°C) erhält man den Realteil Z' und Imaginärteil Z'' der komplexen Impedanz Z^* in Abhängigkeit der Frequenz, deren Messbereich die Dekaden 10 mHz – 100 kHz umfasste. Aus diesen Rohdaten wurde direkt der *Nyquist*-Plot (Imaginärteil vs. Realteil) aufgetragen, der bereits erste Informationen über das Widerstandsverhalten des jeweiligen Materials liefert. Anschließend wurden dann aus Z' und Z'' über die in Kapitel 4.6.1 erläuterten Zusammenhänge die gewünschten Kennwerte berechnet, insbesondere der dimensionslose Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstanten als geometrieunabhängige Materialgrößen, sowie die Leitfähigkeit. Allerdings muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Messungen in der gleichen Testzelle wie die zyklische Voltammetrie mit dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN durchgeführt wurden. Das heißt, die Messungen beinhalten die Summe aus allen Eigenschaften des Zusammenspiels von Elektrolyt, Separatoren, zwei Kohlenstoffelektroden und der metallischen Kontaktierung der Kohlenstoffelektroden. Es gehen dabei zum Beispiel Widerstände der Ionenbewegungen im flüssigen Elektrolyt, Widerstände beim Durchdringen der Ionen durch die Separatoren, Widerstände bei der Ankunft der Ionen an der Kohlenstoffoberfläche, Widerstände bei der Fortbewegung der Ionen im porösen Netzwerk des Kohlenstoffs und Widerstände beim Übergang der Elektronen vom metallischen Kontakt in das Kohlenstoff-Bulkmaterial in die gesamte Erfassung mit ein. Wie sich in dieser Aufzählung zeigt, stellt sich die Summe an Widerständen sehr umfangreich dar und lässt sich durch diese Art der Charakterisierung nicht in ihre Einzelbestandteile trennen. Da allerdings die Messungen immer exakt identisch durchgeführt wurden und das Kohlenstoffmaterial der einzige Parameter war, der im Messaufbau verändert wurde, lassen sich bei dem Vergleich der Auswertungen die auftretenden Unterschiede dem entsprechenden Aktivkohlenstoff zuordnen. Zusätzlich existieren auch hier bereits Publikationen dieser Messmethodik in Bezug auf Superkondensatoren [231, 233, 288 – 290], die trotz der Komplexität eine Interpretation der Daten angeben.

Der Verlauf des *Nyquist*-Plots für eine ideale Kapazitätsgenerierung würde einer exakt vertikalen Linie entsprechen. Die realen Messkurven für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren weichen jedoch davon ab und beginnen am Anfang der Messung bei den hohen Frequenzen mit einem Halbkreis, wobei sich der Superkondensator wie ein reiner Widerstand verhält. Darauf folgt der mittlere Frequenzbereich, der einem Übergangsbereich entspricht, wobei das Eindringen der Elektrolytionen in die Tiefe des porösen Kohlenstoffnetzwerks beobachtet werden kann. Letztendlich steigt für die niedrigen Frequenzen der Imaginärteil der Impedanz mehr oder weniger steil nach oben an, was dem kapazitiven Verhalten im Zusammenhang mit der Ionenadsorption im gesamten Porennetzwerk der Elektrode entspricht. Umso mehr dieser Anstieg von der 90°-vertikalen Linie abweicht, desto stärker ist die Abweichung von der ideal möglichen Kapazität im Material. Oder umgekehrt, je geringer die Abweichung ist, desto besser sollte die Adsorption der Elektrolytionen sein. Dies

kann vor allem beobachtet werden, wenn das System mit einer Vorspannung beaufschlagt wird. Beispielsweise kann bei einer positiven Spannung die Adsorption der BF_4^- -Ionen und bei einer negativen Spannung die Adsorption der TEA^+ -Ionen genauer betrachtet werden. Dieses Phänomen hat *SEGALINI et al.* [288] an mikroporösen **CDCs** (engl. **carbide derived carbons**) detailliert beschrieben. Da bei allen hergestellten Aktivkohlenstoffen der vorliegenden Arbeit eine gewisse Porenradienverteilung und keine einzelne Porenklasse vorlag, waren keine deutlichen Effekte durch die Anwendung einer Vorspannung erkennbar, so dass die Auswertungen nur für die neutrale Spannung von 0 V gezeigt werden, obwohl ergänzende Messungen auch bei den Vorspannungen von – 1.0 V und + 1.0 V durchgeführt wurden. Generell gilt für die Auftragung im *Nyquist*-Plot auch, dass sich sowohl die Kapazität als auch der Widerstand beim Durchlaufen der verschiedenen Frequenzen verändert.

Für die Kohlenstoffe aus der bei drei unterschiedlichen Temperaturen karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens* sind die *Nyquist*-Plots im Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz bei einer neutralen Vorspannung von 0 V in der *Abbildung 5.37* gezeigt. Die Datenpunkte beginnen bei der höchsten Frequenz von 100 kHz und enden bei der niedrigsten Frequenz von 10 mHz. Alle drei Kurvenverläufe der unterschiedlichen Kohlenstoffe zeigen einen ähnlichen Verlauf, unabhängig von der Karbonisierungstemperatur, was charakteristisch für ein kapazitives Verhalten von porösen Elektroden ist [291]. Im Einschub der Darstellung ist der Bereich der hohen Anfangsfrequenzen von 1 – 100 kHz vergrößert aufgetragen, bei dem der angesprochene halbkreis-förmige Verlauf der Daten zum Vorschein kommt. Dabei entsprechen die Symbole den Messdaten und bei den Linien handelt es sich um den Fit mit einer geometrischen Kreisfunktion (vgl. Kapitel 4.6.4), die für alle drei Materialien eine Abflachung nach *COLE-COLE* zeigt. Die daraus berechneten Widerstandswerte für R_{ESR} und R_{F} sind in der *Tabelle 5.15* angegeben. Dabei nimmt der R_{ESR} mit ansteigender Karbonisierungstemperatur ab und gleichzeitig nimmt R_{F} zu. Das heißt, die Beiträge zu R_{ESR} schwächen sich ab und der Kontaktwiderstand für den Übergang der Elektronen vom Metall in die Kohlenstoffelektrode erhöht sich. Nach *KEISER et al.* [292] kann die Ausprägung des Halbkreises in Verbindung mit den vorliegenden Porenformen gebracht werden. Je deutlicher ein Halbkreis erkennbar ist, desto schwieriger zugänglich sind die vorhandenen Poren (Flaschenhalsporen) und je flacher der Hochfrequenzbereich in den Niederfrequenzbereich übergeht, desto leichter zugänglich sind die vorliegenden Poren (Schlitz- und Zylinderporen). Da bei allen drei Aktivkohlenstoffen aus der Braunalge Halbkreise bei den hohen Startfrequenzen erkennbar sind, liegen folglich keine leicht zugänglichen Schlitz- oder Zylinderporen vor. Dies ergänzt sich zu den Erkenntnissen der Selbstaktivierung der Braunalge, denn durch das enthaltene Natriumalginat entsteht durch die Karbonisierung ein Porensystem aus dem Inneren des Materials heraus. Im Niederfrequenzbereich, bei dem die Adsorption der Ionen und folglich die Kapazitätsgenerierung stattfindet, liegt die Kurve des bei 950°C hergestellten Aktivkohlenstoffes über den beiden anderen, was wiederum für das beste Verhalten bei diesem Vorgang spricht. Gemäß der elektrochemischen Charakterisierung besitzt dieses Material auch die höchste spezifische Elektrodenkapazität von allen drei dargestellten Materialien.

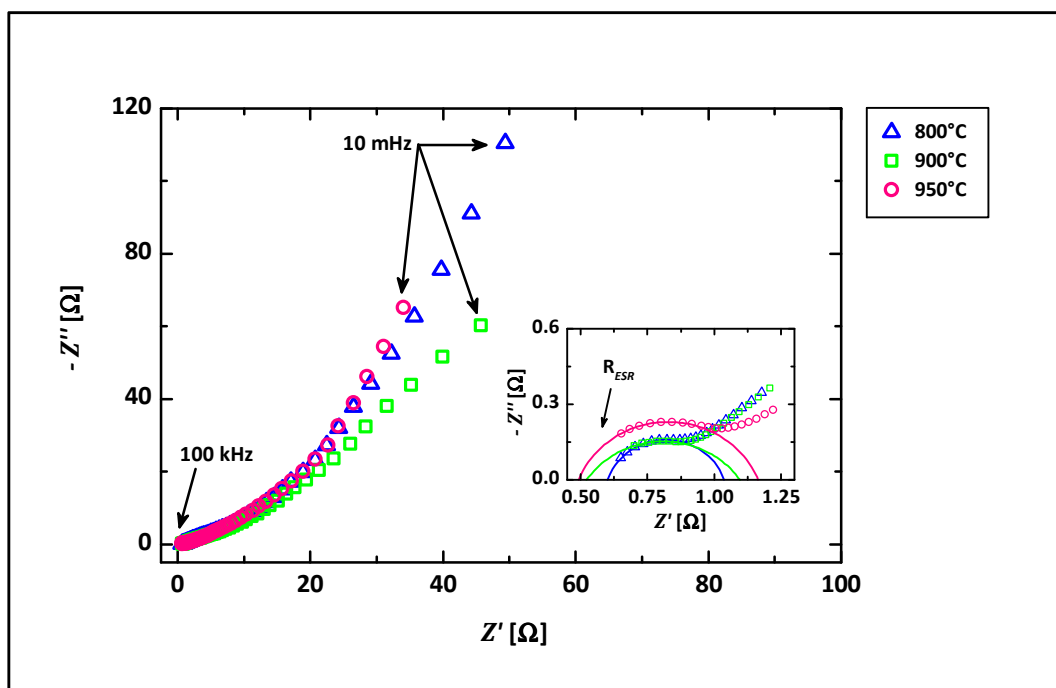


Abbildung 5.37: Nyquist-Plot im gesamten Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz bei einer neutralen Vorspannung von 0 V in 1M TEABF₄/AN für die bei 800°C, 900°C und 950°C karbonisierte Braunalge *Lessonia nigrescens*; Einschub: Frequenzbereich 1 – 100 kHz, die Symbole entsprechen den Messdaten und die Linien einem Halbkreis-Fit

Temperatur [°C]	R_{ESR} (R_{Bulk}) [Ω]	R_F (R_{RC1}) [Ω]
800	0.60	0.44
900	0.52	0.57
950	0.49	0.67

Tabelle 5.15: Die aus den Halbkreis-Fits ermittelten Werte für den äquivalenten Serienwiderstand R_{ESR} (bzw. R_{Bulk}) und den Faraday'schen Widerstand R_F (bzw. R_{RC1}) für die bei 800°C, 900°C und 950°C karbonisierte Braunalge *Lessonia nigrescens*

Wie bereits erwähnt können aus dem Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz der dimensionslose Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante über den Zwischenschritt der komplexen Kapazität, berechnet werden, wobei vor allem eine Unabhängigkeit von der Aufbaugeometrie vorliegt und diese Parameter somit materialspezifische Größen darstellen. Des Weiteren kann die Leitfähigkeit in der SI-Einheit Siemens pro Zentimeter [S/cm] angegeben werden, die ergänzend ebenfalls eine wichtige Eigenschaft der Aktivkohlenstoffe darstellt. In der *Abbildung 5.38* sind die dielektrische Konstante ϵ' , der dielektrische Verlust ϵ'' und die Leitfähigkeit σ' für die bei drei unterschiedlichen Temperaturen karbonisierte Braunalge im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN im Frequenzbereich

$10^{-1} - 10^5$ Hz dargestellt. Dabei entsprechen die Symbole den berechneten Werten aus den Rohdaten und die Linien den Fits aus der Simulation mit zwei *RC*-Gliedern im *MEASUREMENT COMMANDER* (vgl. Kapitel 4.6.4). Bei der dielektrischen Konstante ist für alle drei Aktivkohlenstoffe eine sehr verbreiterte Relaxationsstufe mit ihrem Wendepunkt bei ungefähr $10^1 - 10^3$ Hz erkennbar. Da die Impedanz von großen zu kleinen Frequenzen hin gemessen wurde, muss der Kurvenverlauf von rechts nach links gehend betrachtet werden. Damit entspricht der Frequenzbereich bis 10^4 Hz dem ersten *RC*-Glied mit dem nur noch sichtbaren oberen Niveau der Relaxationsstufe einer Orientierungspolarisation und die Frequenzen kleiner 10^4 Hz dem zweiten *RC*-Glied mit der gesamten sehr verbreiterten Relaxationsstufe einer Grenzflächenpolarisation (vgl. *Abbildung 4.22*). Da die Stufe der dielektrischen Konstante bereits nicht eindeutig erkennbar ist und ein *COLE-COLE*-Verhalten zeigt, ist auch das sonst bei dem dielektrischen Verlust erscheinende Maximum aufgrund der überlagerten Leitfähigkeit nicht deutlich sichtbar, sondern ebenfalls nach *COLE-COLE*-Verhalten verbreitert (vgl. *Abbildung 4.23*). Identisch zum Wendepunkt der Relaxationsstufe der dielektrischen Konstante ist im klassischen Verhalten der Leitfähigkeit bei der gleichen Frequenz ebenfalls ein Wendepunkt sichtbar. Allerdings ist die vorliegende Verbreiterung auch in der Leitfähigkeit zu erkennen und aufgrund dessen ist im aufgenommenen Frequenzbereich ein abfallender Kurvenverlauf ab diesem Frequenzpunkt zu sehen, was für eine blockierende Elektrode charakteristisch ist (vgl. *Abbildung 4.24*). In der gesamten Darstellung wird zudem deutlich, dass die Simulationsannahme von zwei verteilten *RC*-Gliedern sehr gut mit den Messdaten übereinstimmt, da die Linien der Fits ebenfalls den Verlauf der Messpunkte darstellen. Lediglich geringe Abweichungen sind im Niederfrequenzbereich von unter 1 Hz erkennbar. Diese Übereinstimmung von Simulation und Realverhalten lässt nun eine Interpretation des auftretenden Verhaltens zu. Die Vorgänge im reinen Elektrolyt zwischen den beiden Elektroden liegt außerhalb des gemessenen Frequenzbereichs (Frequenz $> 10^5$ Hz) und die erste von rechts kommende Relaxationsstufe kann dem Auftreffen der Elektrolytionen an der Elektrodenoberfläche zugeordnet werden (1. *RC*-Glied, Frequenz $> 10^4$ Hz). Die zweite Stufe entspricht der Diffusion der Elektrolytionen innerhalb des Porennetzwerks der porösen Aktivkohlenstoffelektrode bis die Ionen letztendlich in Sackgassen der Porenkanäle gefangen sind und ein finales Blockieren der Elektrode einsetzt (2. *RC*-Glied, Frequenz $< 10^4$ Hz). Alle drei Kohlenstoffe besitzen bei niedrigen Frequenzen eine kolossale Dielektrizitätskonstante [258], wobei der obere Einschub der Abbildung zeigt, dass diese mit steigender Karbonisierungstemperatur noch zunimmt. Für den bei 800°C hergestellten Kohlenstoff liegt der Wert bei der kleinsten Frequenz von 0.1 Hz bei $3.7 \cdot 10^{10}$ und der Wert für die Dielektrizitätskonstante des reinen Elektrolyten 1M TEABF₄/AN liegt bei der gleichen Frequenz bei einem Wert von 10^7 (vgl. *Abbildung 4.30*). Für den bei 950°C hergestellten Kohlenstoff liegt der Wert noch leicht höher bei $4.6 \cdot 10^{10}$. Auch die Leitfähigkeit zeigt ein interessantes Verhalten, während bei hohen Frequenzen diese noch in umgekehrter Reihenfolge zur Karbonisierungstemperatur gestaffelt ist, dreht sich dieses Verhalten ab einer Frequenz kleiner 100 Hz um.

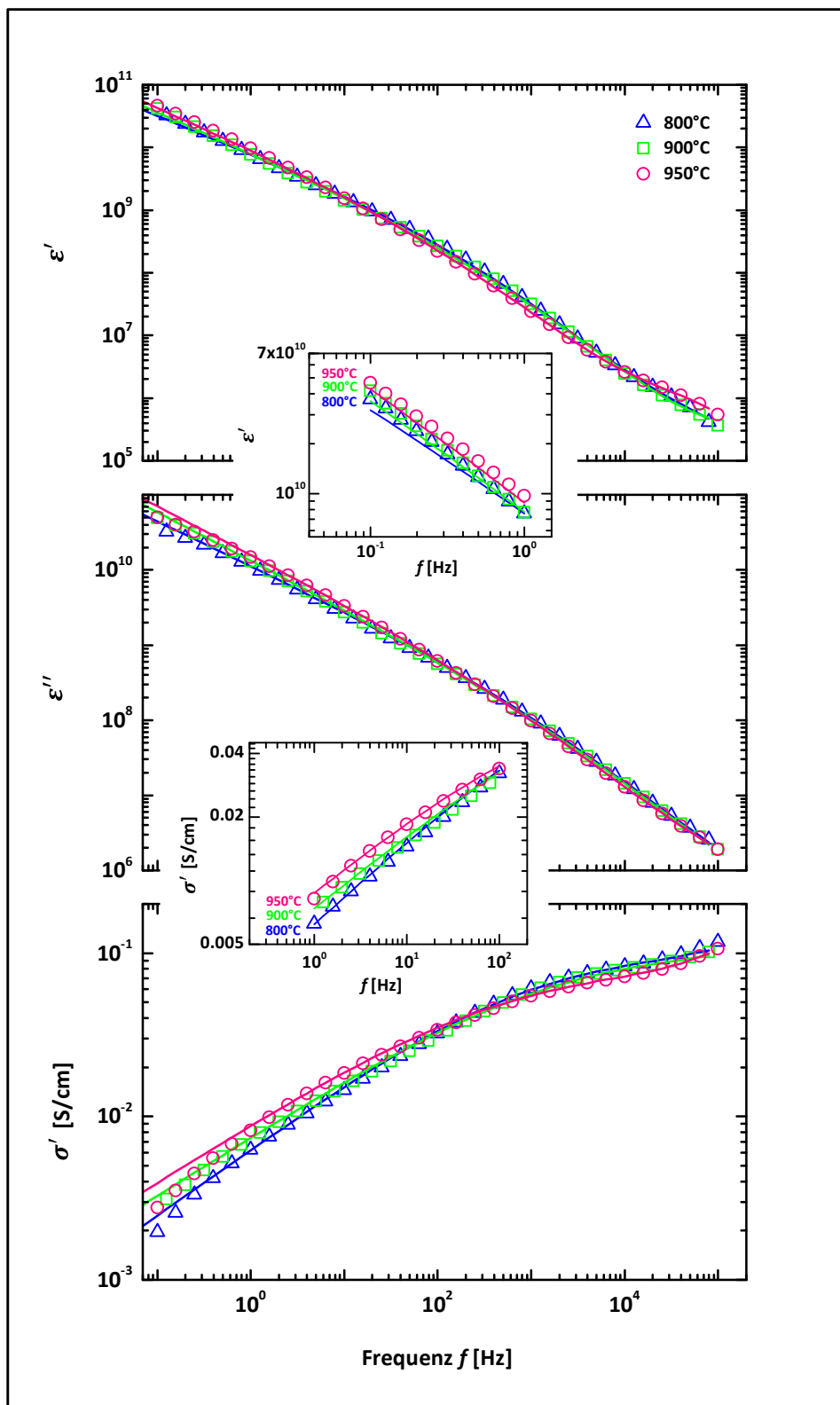


Abbildung 5.38: Die frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' , der dielektrische Verlust ϵ'' und die Leitfähigkeit σ' für die bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysierte Braunalge *Lessonia nigrescens* im Elektrolyt 1M TEABF₄/AN; die Symbole entsprechen den Datenpunkten und die Linien den Fits; Einschübe: Abhängigkeiten von ϵ' bei Frequenzen von 0.1 – 1 Hz und Abhängigkeiten der Leitfähigkeit σ' bei Frequenzen von 1 – 100 kHz

Der untere Einschub der *Abbildung 5.38* zeigt im Detail den Verlauf der Leitfähigkeit der drei Aktivkohlenstoffe für den Frequenzbereich von 1 – 100 Hz. Über diesen Frequenzbereich ist die Leitfähigkeit am geringsten für den 800°C-Kohlenstoff, gefolgt von dem 900°C-Kohlenstoff und die höchste Leitfähigkeit weist der 950°C-Kohlenstoff auf. Für die Leitfähigkeit wird dieser Frequenzbereich hervorgehoben, da wie bereits bei der Auftragung des *Nyquist*-Plots erklärt wurde, dieser im Zusammenhang mit der Ionenadsorption im porösen Netzwerk der Kohlenstoffelektrode und dem damit verbundenen kapazitiven Verhalten steht. Bei der niedrigen Frequenz von 1 Hz besitzt der 800°C-Kohlenstoff einen Leitfähigkeitswert von 6.3 mS/cm, bei dem der verschwindend geringe Anteil der Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten bei dieser Frequenz von $4.2 \cdot 10^{-6}$ S/cm enthalten ist (vgl. *Abbildung 4.30*). Dagegen weist die bei 950°C karbonisierte Braunalge eine um 30 % höhere Leitfähigkeit von 8.2 mS/cm auf. Das heißt, eine höhere Temperatur im Ofen bei der Pyrolyse des biologischen Rohstoffs zu Kohlenstoff begünstigt die Leitfähigkeit positiv, was sich wiederum in den Werten für die erreichte spezifische Kapazität widerspiegelt. Denn hier sind die Werte ebenfalls exakt gestaffelt mit der Leitfähigkeit, der 800°C-Kohlenstoff erzielte 46 F/g, der 900°C-Kohlenstoff 56 F/g und der 950°C-Kohlenstoff erreichte die höchste spezifische Elektrodenkapazität der drei Temperaturen mit 83 F/g. Im Kapitel 4.6.4 wurde bereits beschrieben, dass sich aus den Fitparametern eines verteilten *RC*-Gliedes die Kapazität berechnen lässt. Durch die Methodik der zyklischen Voltammetrie wurde eine spezifische Elektrodenkapazität bestimmt, deren Verlauf innerhalb einer Versuchsreihe aufgetragen werden kann. Der Verlauf dieser ermittelten Werte ist nun vergleichbar mit dem Verlauf der Kapazitätswerte aus dem verteilten *RC*-Glied des zweiten Blocking-Prozesses innerhalb der porösen Kohlenstoffelektrode (2. *RC*-Glied). Für die karbonisierte Braunalge bei den drei Temperaturen von 800°C, 900°C und 950°C sind die Kapazitätswerte aus der zyklischen Voltammetrie und die berechneten Kapazitätswerte aus dem Fit in Abhängigkeit der *BET*-Oberfläche in der *Abbildung 5.39* aufgetragen. Mit steigender Pyrolysetemperatur konnten höhere *BET*-Oberflächen und damit auch höhere spezifische Kapazitäten in der zyklischen Voltammetrie erreicht werden. Gestaffelt mit der Karbonisierungstemperatur nimmt die Kapazität zu und die höchste Temperatur von 950°C generierte dabei die höchste spezifische Elektrodenkapazität von über 80 F/g. Auch die aus der Impedanzspektroskopie berechneten Elektrodenkapazitäten bestätigen dieses Verhalten für die karbonisierte Alge. Absolut identisch steigen auch hier die Werte der Elektrodenkapazität mit steigender *BET*-Oberfläche. Allerdings muss beachtet werden, dass die Absolutwerte nicht übereinstimmen, da in die Berechnung der Kapazitäten aus dem Fit die Dicke der Doppelschicht mit eingeht, die lediglich geschätzt, aber nicht exakt bestimmt werden kann. Hinzu kommt, dass für jedes verteilte *RC*-Glied vier variable, aber korrelierte Parameter in der Fitfunktion vorlagen, wodurch das Endergebnis der Werte verschiedene Möglichkeiten zulässt. Es existieren dabei mehrere Kombinationen für die Werte der Parameter, um den Fit an die Messdaten anzupassen. Auch handelt es sich bei den Werten der zyklischen Voltammetrie um spezifische Werte und bei den Werten aus der Impedanzspektroskopie um Kapazitätswerte in der Einheit Farad. Aber die Tatsache an sich, dass zwei unterschiedliche Messmethoden tendenziell den gleichen Verlauf zeigen, ist ein sehr gutes Ergebnis. Damit wurde bestätigt, dass die höchste Karbonisierungstemperatur von 950°C bei dem Rohstoff der Braunalge die höchsten Kapazitätswerte erreichen kann, im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen.

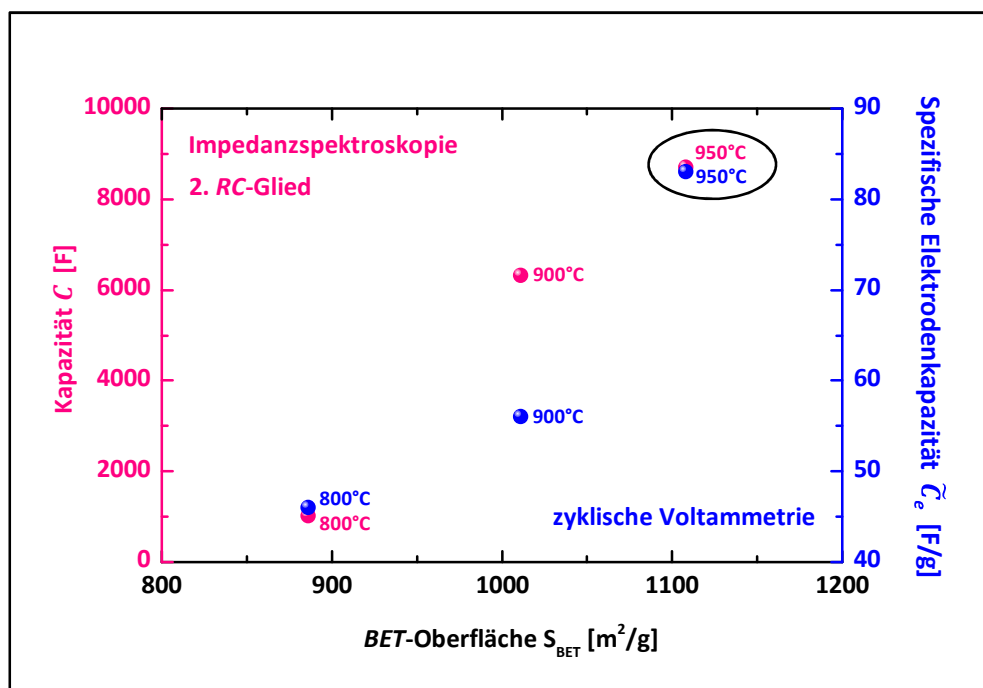


Abbildung 5.39: Vergleich des Verlaufs der Kapazitätswerte in Abhängigkeit der BET-Oberfläche aus dem Messdatenfit der Impedanzspektroskopie für das 2. RC-Glied und der zyklischen Voltammetrie für die pyrolysierte Braunalge *Lessonia nigrescens* im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN; die Temperaturangabe entspricht der Pyrolysetemperatur und die Ellipse markiert den höchsten Kapazitätswert

Die karbonisierte Braunalge wurde zur Kapazitätserhöhung zusätzlich chemisch mit Kaliumhydroxid aktiviert und drei ausgewählte Aktivkohlenstoffe wurden auf ihr komplexes Impedanzverhalten im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN bei Raumtemperatur (25°C) hin untersucht. Für die Gewichtsanteile des KOH von 1, 2 und 5 im Verhältnis zum Kohlenstoffpulver sind die *Nyquist*-Plots über den gesamten Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz in der *Abbildung 5.40* aufgetragen. Im Niederfrequenzbereich ist für die unterschiedlichen drei Aktivkohlenstoffe der steilste Anstieg des Imaginärteils für das mit fünf Gewichtsanteilen aktivierte Material zu erkennen. Die Kapazitätsgenerierung und damit die Adsorption der Elektrolytionen fanden dabei für diesen hochporösen Kohlenstoff am stärksten statt. Die elektrochemische Charakterisierung zeigte dies bereits im spezifischen Kapazitätswert von 161 F/g im Vergleich zu den beiden anderen Elektrodenmaterialien, die Kapazitätswerte von 138 F/g und 141 F/g erreichten. Der Einschub der *Abbildung 5.40* zeigt den Hochfrequenzbereich von 1 – 100 kHz, wobei auch hier die Symbole den Messdaten und die Linien den Kreis-Fits entsprechen. Wie bei den karbonisierten Materialien ergab die mathematische Annäherung an die Messdaten ebenfalls für alle drei zusätzlich aktivierten Kohlenstoffe ein schwaches *COLE-COLE*-Verhalten, das mit Zunahme der Aktivierungsstufe verstärkt auftritt. Bei den Widerstandswerten für den Serienwiderstand und den Kontaktwiderstand (vgl. *Tabelle 5.16*) zeigt die zweite Aktivierungsstufe einen deutlich höheren Wert für den Übergang der Elektronen vom Metall in den Kohlenstoff, im Vergleich zu den beiden anderen. Dagegen wies die fünfte Aktivierungsstufe den geringsten Widerstand mit einem Wert von 0.14 Ω auf.

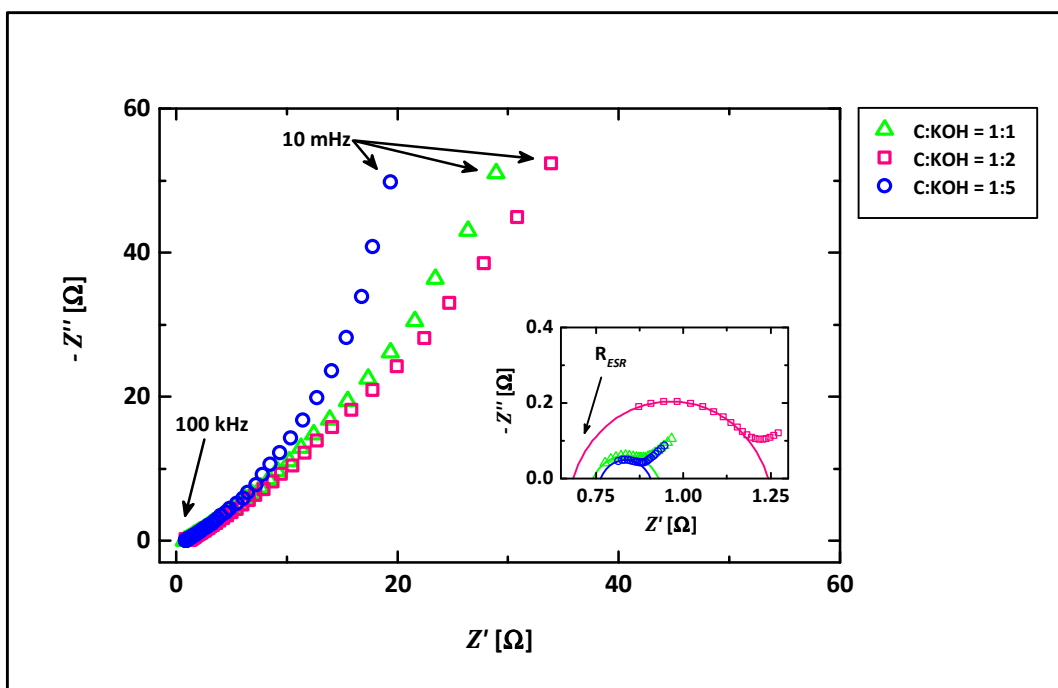


Abbildung 5.40: Nyquist-Plot im gesamten Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz bei einer neutralen Vorspannung von 0 V in 1M TEABF₄/AN für die nachträglich in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*; Einschub: Frequenzbereich 1 – 100 kHz, die Symbole entsprechen den Messdaten und die Linien einem Halbkreis-Fit

C : KOH [wt.]	R_{ESR} (R_{Bulk}) [Ω]	R_F (R_{RC1}) [Ω]
1 : 1	0.74	0.19
1 : 2	0.69	0.56
1 : 5	0.76	0.14

Tabelle 5.16: Die aus den Halbkreis-Fits ermittelten Werte für den äquivalenten Serienwiderstand R_{ESR} (bzw. R_{Bulk}) und den Faraday'schen Widerstand R_F (bzw. R_{RC1}) für die nachträglich mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*

Die komplexen Impedanzdaten wurden auch für diese drei Aktivkohlenstoffe in die dimensionslosen Größen umgerechnet und als dielektrische Konstante ε' , dielektrischer Verlust ε'' und Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Frequenz in der *Abbildung 5.41* dargestellt. Dabei entsprechen die Symbole den berechneten Werten aus den Rohdaten und die Linien den Fits aus der Simulation mit zwei RC-Gliedern im *MEASUREMENT COMMANDER* (vgl. Kapitel 4.6.4). Bei der dielektrischen Konstante ist zum einen zwischen dem Frequenzbereich von 10^4 – 10^5 Hz das obere Plateau der Relaxationsstufe einer Orientierungspolarisation zu

sehen und zum anderen für Frequenzen $< 10^4$ Hz eine stark nach *COLE-COLE* verbreiterte Relaxationsstufe einer Grenzflächenpolarisation. Wie die Vergrößerung des Niederfrequenzbereiches im oberen Einschub der *Abbildung 5.41* zeigt, besitzt das Material der fünften Aktivierungsstufe die größte kolossale Dielektrizitätskonstante mit einem Wert von über 10^{11} . Durch die verbreiterte Relaxationsstufe in ϵ' ist auch das sonst sichtbare Maximum des dielektrischen Verlustes ϵ'' nach *COLE-COLE* verbreitert und nicht eindeutig identifizierbar bei einer Frequenz von ungefähr 10 – 100 Hz. Ab dieser Frequenzdekade setzt auch in der Leitfähigkeit ein deutlicher Blocking-Effekt ein, der die finale Blockierung der Porenkanäle mit Elektrolytionen im Inneren des Kohlenstoffmaterials repräsentiert. Die Leitfähigkeit zeigt auch, dass das mit fünf Gewichtsanteilen aktivierte Kohlenstoffpulver die höchsten Werte über den gesamten Frequenzbereich erzielte. Dieses Verhalten zeigte bereits der *Faraday'sche* Widerstandswert aus dem *Nyquist*-Plot, der für diesen Kohlenstoff am geringsten war. Das Material der zweiten Aktivierungsstufe besaß den höchsten Wert für den Übergangswiderstand der Elektronen von der metallischen Stabelektrode hinein in das Kohlenstoffpulver, was sich in der geringsten Leitfähigkeit widerspiegelt. Der untere Einschub der *Abbildung 5.41* verdeutlicht den signifikanten Abstand der Leitfähigkeit des hoch aktivierten Materials zu den beiden niedrigeren Aktivierungsstufen im Hochfrequenzbereich, der allerdings bis zu einer Frequenz von 10^{-1} Hz erhalten bleibt. Interessant ist auch die Tatsache der stark erhöhten Leitfähigkeit der zusätzlich chemisch aktivierten Kohlenstoffe im Vergleich zu den rein pyrolysierten, denn beispielsweise hat sich diese von einer reinen Karbonisierung bei 800°C zu einer chemischen Aktivierung der fünften Aktivierungsstufe nahezu vervierfacht. Sowohl die rein pyrolysierte Braunalge als auch die nachträglich chemisch aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge weisen deutliche Unterschiede in ihrem Impedanzverhalten auf. Auffällig ist insbesondere die deutliche Verringerung des Kontaktwiderstands und gleichzeitige Erhöhung der Leitfähigkeit durch den zusätzlichen Schritt der Aktivierung.

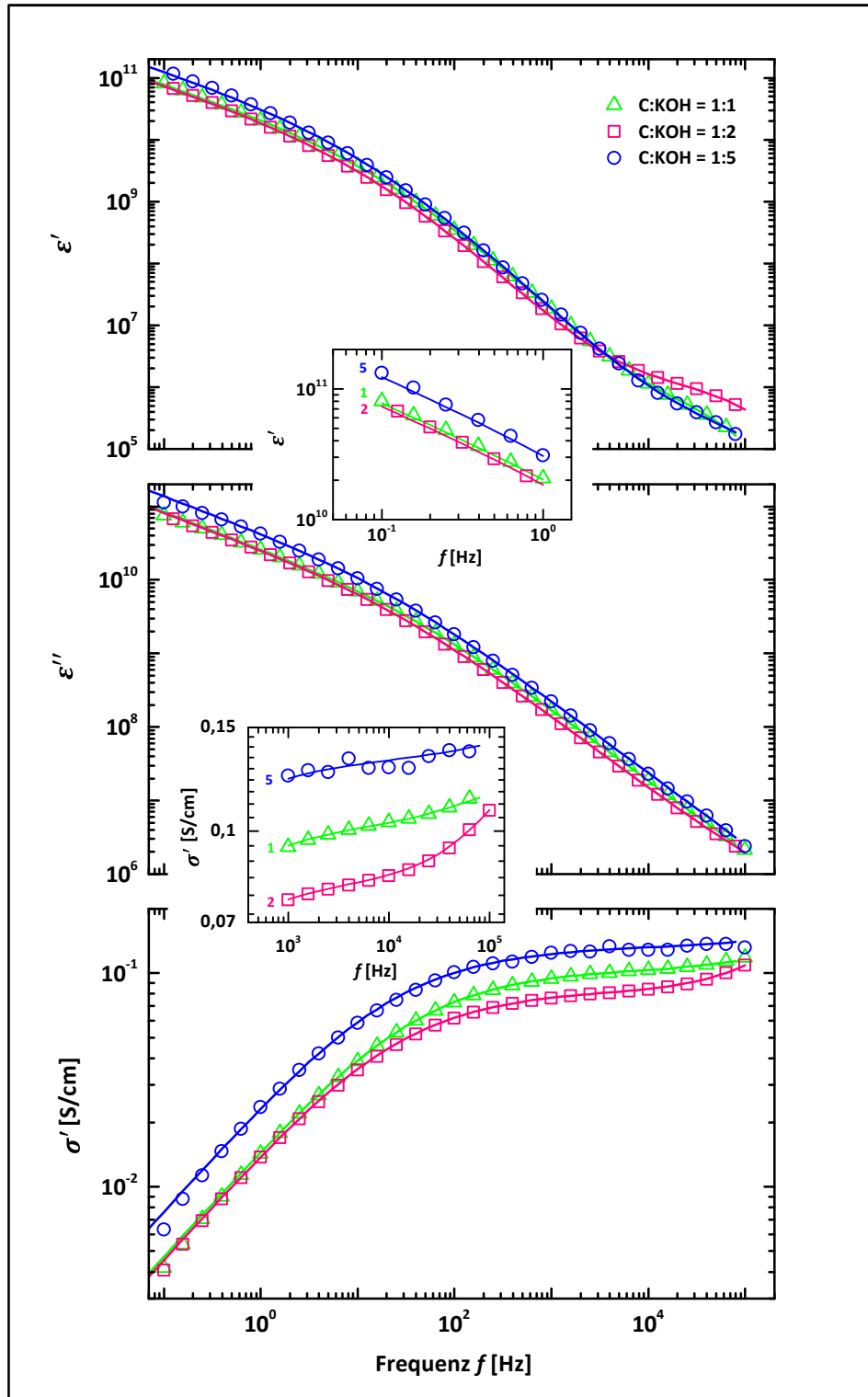


Abbildung 5.41: Die frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' , der dielektrische Verlust ϵ'' und die Leitfähigkeit σ' für die nachträglich in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* im Elektrolyt 1M TEABF₄/AN; die Symbole entsprechen den Datenpunkten und die Linien den Fits; Einschübe: Abhängigkeiten von ϵ' bei Frequenzen von 0.1 – 1 Hz und der Leitfähigkeit σ' bei Frequenzen von 1 – 100 kHz, die Bezifferung gibt den Massenanteil des Kaliumhydroxids an

Für die nachträglich mit Kaliumhydroxid aktivierte Braunalge wurde ebenfalls aus den Fitparametern die Kapazität für das verteilte RC-Glied des zweiten Blocking-Phänomens innerhalb der porösen Kohlenstoffelektrode berechnet. Der Vergleich für die berechneten Werte aus der Impedanzspektroskopie und den ermittelten Werten aus der zyklischen Voltammetrie in Abhängigkeit der BET-Oberfläche ist graphisch in der *Abbildung 5.42* zu sehen. Dabei gibt die zusätzliche Bezifferung den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an.

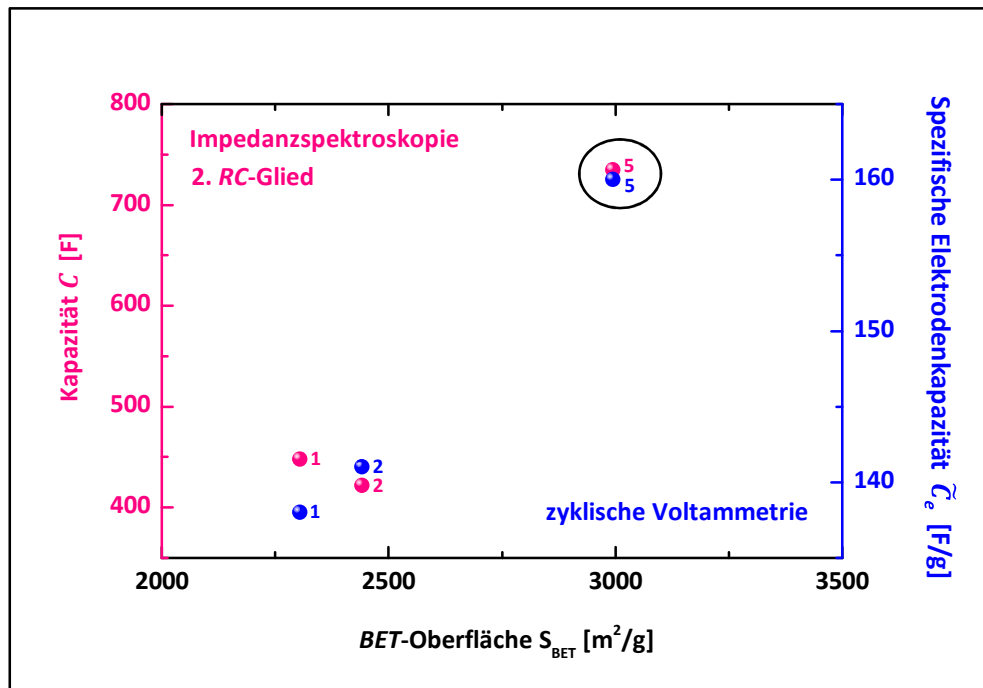


Abbildung 5.42: Vergleich des Verlaufs der Kapazitätswerte in Abhängigkeit der BET-Oberfläche aus dem Messdatenfit der Impedanzspektroskopie für das 2. RC-Glied und der zyklischen Voltammetrie für die nachträglich mit Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN; die Bezifferung gibt den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an und der Kreis markiert den höchsten Kapazitätswert

Im Verlauf der Kapazitätswerte zeigt die Impedanzspektroskopie eine Abweichung für das Kohlenstoffmaterial, das mit zwei Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids aktiviert wurde. Wo die zyklische Voltammetrie einen Anstieg der spezifischen Elektrodenkapazität von der ersten auf die zweite Aktivierungsstufe zeigt, fällt die Kapazität aus den berechneten Werten der Impedanzspektroskopie. Jedoch das wichtigste Ergebnis zeigen erneut beide Methoden ganz deutlich. Das am höchsten aktivierte Kohlenstoffpulver aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* mit einer sehr hohen BET-Oberfläche von an die 3000 m²/g erreicht jeweils aus beiden Methoden den höchsten Kapazitätswert. Auch hier bestätigt und festigt die Wechselstrommessung das Ergebnis der Dreieckspannungsmethode, dass der mit fünf Massenanteilen des Kaliumhydroxids nachträglich aktivierte Kohlenstoff aus der Alge das höchste Adsorptionsvermögen für die Elektrolytionen hervorbringt.

5.1.12 HOCHTEMPERATURVERHALTEN

Im Allgemeinen gehören poröse Kohlenstoffe der Gruppe der nicht-graphitierbaren, isotropen und amorphen Kohlenstoffe an [293]. Dennoch kann eine Behandlung im graphitierenden Temperaturbereich sehr nützliche Strukturinformationen über den vorliegenden Kohlenstoff liefern. Eine sehr gelungene schematische Veranschaulichung für die temperaturabhängigen Strukturveränderungen innerhalb des Kohlenstoffgefüges ist in der *Abbildung 5.43* zu sehen, die der Veröffentlichung von *HARRY MARSH* entnommen ist [294].

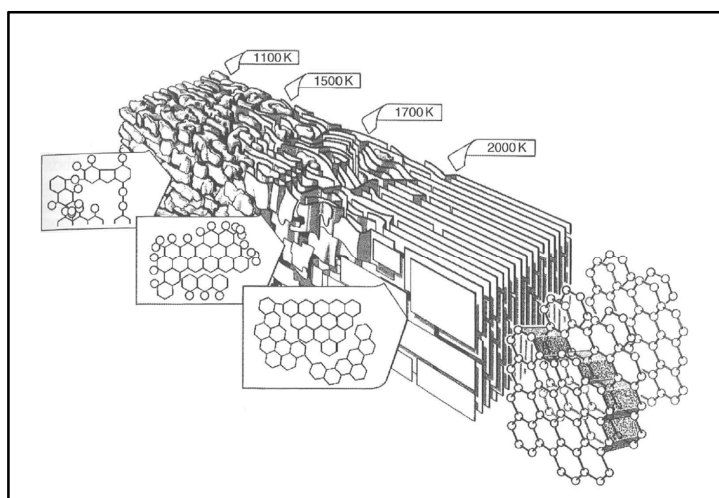


Abbildung 5.43: Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Strukturveränderungen im Kohlenstoffgerüst [294]

Die Pyrolysetemperaturen für die Herstellung der nanoporösen Kohlenstoffpulver aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* lagen im Bereich von 600–1100°C. Jedoch ab höheren Temperaturen oberhalb von 1800°C können heterogene Kohlenstoffstrukturen in homogene Graphitstrukturen umgewandelt werden [295, 296]. Die Braunalge wurde neben den Karbonisierungen und Aktivierungen auch entsprechenden Hochtemperaturbehandlungen unterzogen, um die strukturellen Veränderungen temperaturabhängig beobachten zu können. Dazu wurden Pyrolysen bei 1500°C, 2000°C und 2900°C durchgeführt und anschließend konnte der „Graphitierungsgrad“ der Kohlenstoffe mittels Röntgenbeugung bestimmt werden. In der *Abbildung 5.44* sind die temperaturabhängigen Verläufe des Graphit-Peaks bei dem Beugungswinkel von $2\theta = 26.7^\circ$ (002-Richtung) aufgetragen. Über die Intensität ist deutlich erkennbar, dass der Anteil der graphitischen Strukturen in den Kohlenstoffen aus der Braunalge mit steigender Temperaturbehandlung bis nahezu 3000°C stark zunimmt. Jedoch im Vergleich zum Hochtemperaturspektrum eines Koks (vgl. Kapitel 5.2.8) ist die Intensität doch eher verhalten und weist auf nur geringe graphitische Strukturanteile hin. Es kann nicht von einer Graphitierung des Materials gesprochen werden, sondern lediglich sehr kleine Teilbereiche des isotropen Gefüges haben sich gemäß einer Graphit-Struktur geordnet.

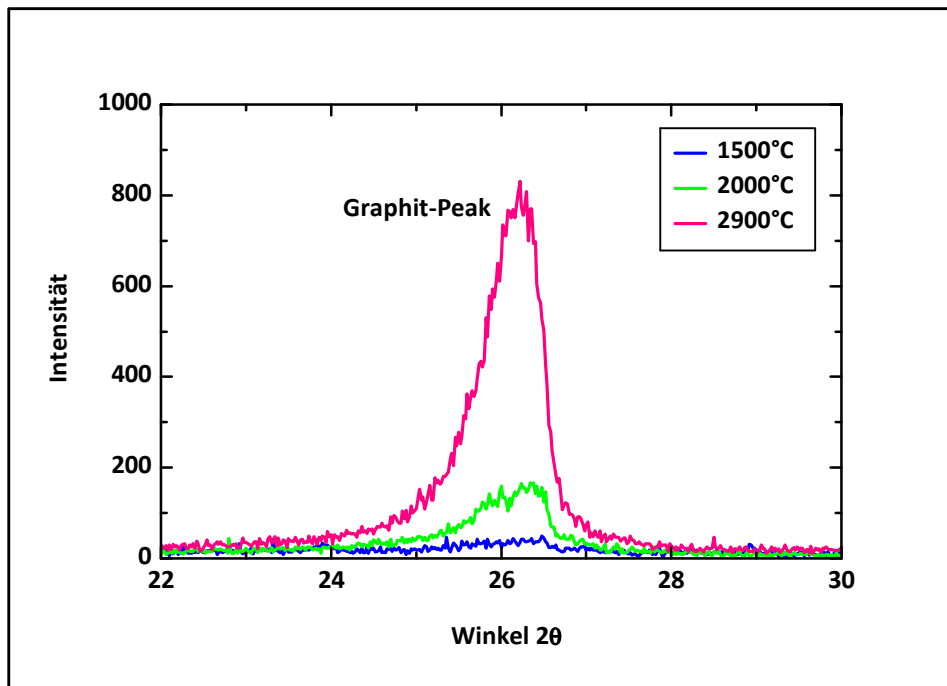


Abbildung 5.44: Röntgendiffraktometrie für die Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*, die durch die Pyrolyse bei den Temperaturen 1500°C, 2000°C und 2900°C hergestellt wurden

Von allen drei hochtemperierten Kohlenstoffen wurden ergänzend optische Aufnahmen mit dem *HRTEM* gemacht. Für jede angewendete Temperatur sind drei Gefügebilder mit unterschiedlichem Maßstab in der *Abbildung 5.45* gezeigt. Bei der niedrigsten Temperatur von 1500°C ist in *a)* zunächst ein vollständiger Partikel zusehen, der bereits sehr gut bei dieser Vergrößerung seine „schwammartige“ Porosität erkennen lässt. In *b)* sind nach wie vor die Mesoporen mit einem Durchmesser von bis zu 50 nm erkennbar und hinzu kommen einzelne graphitische Strukturen, die sich wie ein Mantel um die bestehenden Hohlräume legen. Noch deutlicher ist dies in *c)* zu sehen, dass diese Mäntel die Poren regelrecht umschließen und bereits bei dieser Pyrolysetemperatur aus einigen gestapelten Graphen-Schichten bestehen. Die Temperatur von 2000°C bringt dann in *d)*, *e)* und *f)* bereits deutlich mehr Einheiten dieser graphitischen Bereiche zum Vorschein, die regellos im Raum liegen und aus deutlich mehr gestapelten Graphen-Schichten bestehen, als noch bei der Temperatur von 1500°C. Hohe Porosität ist auch bei der Behandlung mit der höchsten Temperatur von 2900°C in *g)* zu identifizieren. Die Aufnahme in *h)* erweckt zudem den Anschein, dass die Poren sehr groß sind und weit in den Makroporenbereich von über 50 nm hineinreichen und die sehr dünnen Porenwände nur noch aus den gestapelten Graphen-Schichten bestehen. Amorphe Grundstrukturen wie sie noch in *c)* zu erkennen sind, scheinen gänzlich verschwunden zu sein. Die vollständigen Ausmaße der sehr hohen Temperatureinwirkung sind dann in der Aufnahme *i)* zu sehen, bei der die Graphit-Struktur in diesem Teilbereich der Probe unverkennbar ist. Auch hat die Anzahl der Graphen-Schichten mit steigender Temperatur erkennbar zugenommen. Wo anfänglich nur ein paar wenige die Poren umgaben, ist nun im Bild *i)* mindestens die Anzahl

von dreißig übereinander liegenden Schichten zählbar, die regelrecht als graphitische Strukturbänder das Material durchziehen. Obwohl die *HRTEM*-Aufnahmen bei allen drei Temperaturen noch Porosität zeigen, ergab die Physisorptionsanalyse die materialspezifischen Porositätswerte. Bei der Karbonisierungstemperatur von 1500°C ist in dem Kohlenstoff aus der Braunalge immer noch eine *BET*-Oberfläche von um die 880 m²/g vorhanden, die allerdings bereits im Vergleich zu einer Karbonisierung bei 1100°C mit 1266 m²/g wieder am abnehmen ist. Mit Erreichen und Übersteigen der 2000°C-Marke kollabieren die Oberflächenwerte und erreichen nur noch Werte unter 60 m²/g. Entsprechend der Oberfläche verhalten sich auch die spezifischen Elektrodenkapazitäten aus der zyklischen Voltammetrie im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN. Der am niedrigsten temperierte Kohlenstoff generierte noch einen Wert von um die 50 F/g, während die Kohlenstoffe der hohen Temperaturen von über 2000°C nur noch um die 10 F/g aufwiesen.

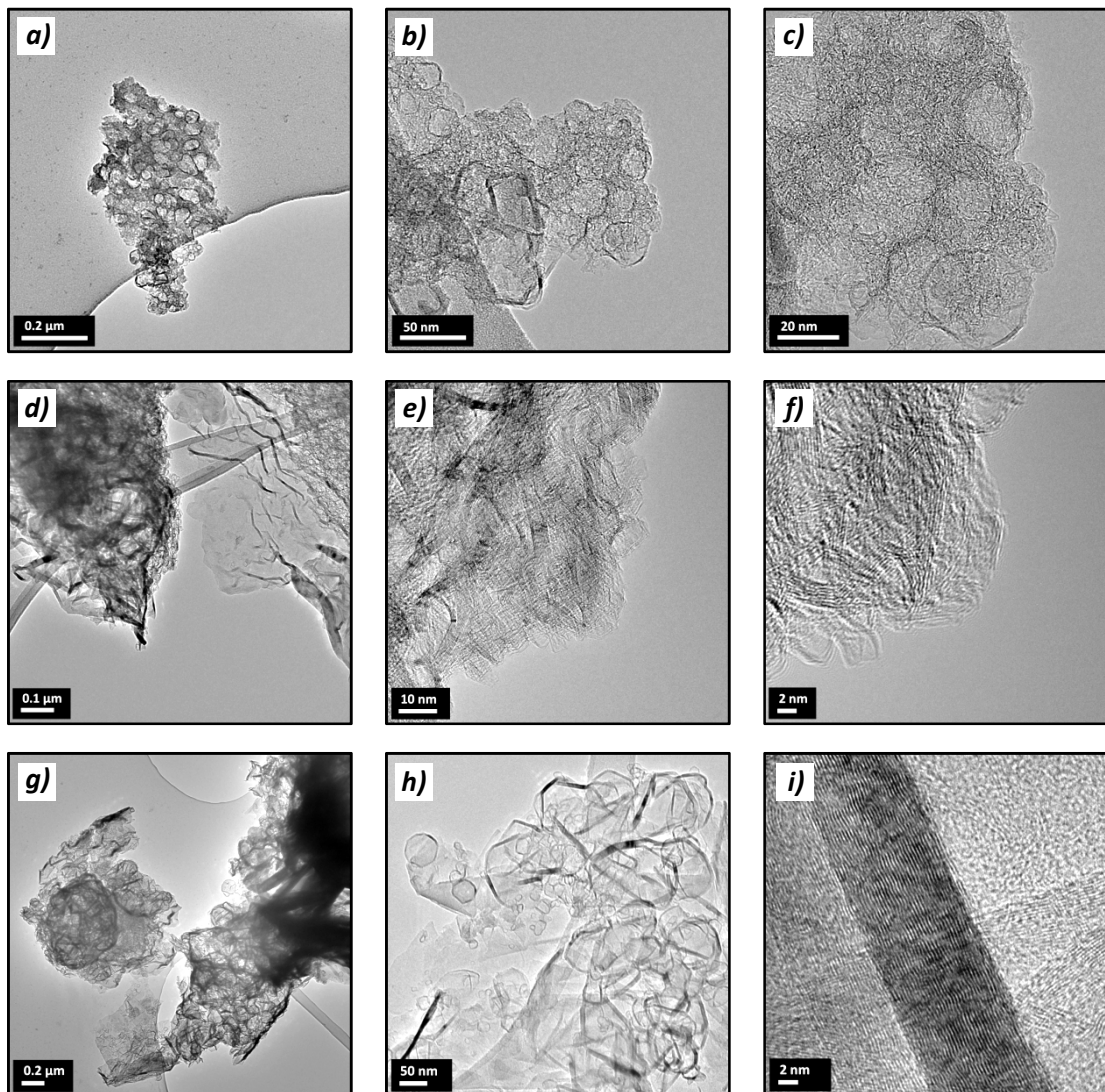


Abbildung 5.45: HRTEM-Bilder für die Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* durch die Hochtemperaturbehandlungen: a), b) und c) bei 1500°C, d), e) und f) bei 2000°C und g), h) und i) bei 2900°C

5.1.13 RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE

Die Charakterisierungsmethode der Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie (XPS) wurde für die strukturelle Aufklärung der Oberflächenfunktionalitäten herangezogen. Dazu wird ein Bindungsenergiespektrum gegenüber einer Intensität in „counts per second (CPS)“ aufgenommen. Wird charakteristische Röntgenstrahlung bei einer bestimmten Bindungsenergie frei, so wird diese als Intensitätspeak registriert. Im Falle der Braunalge *Lessonia nigrescens* konnte die getrocknete Alge, der Ausgangsrohstoff nicht untersucht werden, da die Messungen im Hochvakuum durchgeführt werden. Folglich wurden zwei unterschiedlich karbonisierte Kohlenstoffe aus der Braunalge herangezogen, wobei die Pyrolyse einmal bei 600°C und einmal bei 1100°C durchgeführt wurde. Bei BICHAT *et al.* [27] wurden ebenfalls zwei aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* hergestellte Kohlenstoffe bezüglich einer XPS-Analyse miteinander verglichen und explizite Werte angegeben, allerdings lagen hier die Pyrolysetemperaturen näher beieinander, bei 600°C und bei 750°C. Bei beiden Aktivmaterialien wurden eindeutig Ether, Phenole, Karboxylgruppen, Chinone und Ketone, unter Angabe der jeweiligen Bindungsenergie, identifiziert. Erstaunlich ist dabei der geringe Gesamtanteil des Kohlenstoffs, der für beide Materialien unter 10 at.% lag. Aufgrund von vorangegangenen Untersuchungen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) war bekannt, dass zahlreiche Elemente des Periodensystems in der karbonisierten Alge vorhanden sind (vgl. Kapitel 3.1.2). Hauptaugenmerk lag dadurch nun vor allem auf den Bindungsenergien der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Silizium. Als erster Schritt bei der Auswertung wurde über das gesamte Spektrum eine Peakidentifizierung vollzogen, womit auch der jeweilige Anteil des Elements in Atommassenprozent angegeben wurde (siehe Tabelle 5.17). In Abbildung 5.46 ist der Kohlenstoff-C1s-Peak der bei 600°C pyrolysierten Braunalge dargestellt. Die Auswertung mit der Software CasaXPS ergab, dass der detektierte Peak eigentlich eine Überlagerung von vier Peaks bei unterschiedlichen Bindungsenergien ist. Mit Hilfe der NIST-Datenbank [297] im Internet oder entsprechenden Publikationen [27, 164, 175, 298, 299] können nun die jeweiligen Energien mit möglichen Verbindungen abgeglichen werden.

Element	Peak	Anteil [at.%]
C	1s	88.4
O	1s	8.5
N	1s	2.0
Si und S	Si: 2s /S: 2p	1.1

Tabelle 5.17: Aus der XPS-Messung ermittelte Atommassenprozente der enthaltenen Elemente für den Kohlenstoff aus der bei 600°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

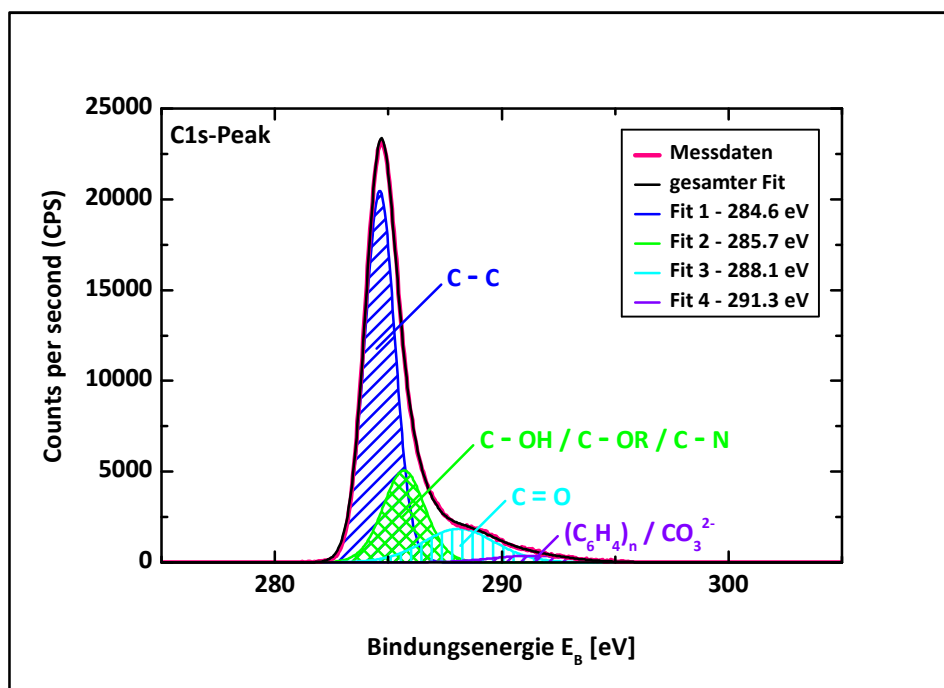


Abbildung 5.46: Der Kohlenstoff-C1s-Peak aus der XPS-Messung für den Kohlenstoff aus der bei 600°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

Der größte Anteil mit 55.0 at.% im Bereich des Kohlenstoffpeaks kann der Einfachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bei einer Bindungsenergie von 284.6 eV zugeordnet werden. Die zweite Fitfunktion zeigt einen Peak bei dem Wert von 285.7 eV mit einem Anteil von 18.9 at.%, was als eine Einfachbindung zwischen einem Kohlenstoff- und Stickstoffatom, einem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom oder einem Kohlenstoffatom und einer Hydroxid-Gruppe identifiziert werden kann. Doppelbindungen zwischen einem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom liegen bei einer Bindungsenergie von 288.1 eV mit 11.9 at.% vor. Der vierte versteckte Peak ist mit 291.3 eV nicht exakt zu interpretieren, kann aber vermutlich einer Carbonat-Gruppe oder dem Benzol-Ring zugeordnet werden und besitzt einen Anteil von 2.6 at.%. Als schwarze Linie in der Abbildung ist zusätzlich der gesamte Fit über alle vier Einzelfits dargestellt, der sehr gut die roten Messdaten repräsentiert. Dies bedeutet, dass die Annahme von vier unterschiedlichen Bindungen des Kohlenstoffs in dem Aktivmaterial sehr wahrscheinlich der realen, strukturellen Erscheinungsform entspricht. Des Weiteren ist in *Abbildung 5.47* der Sauerstoff-O1s-Peak des gleichen Kohlenstoffs abgebildet. Wie sich zeigt, ist auch dieser Peak eine Überlagerung von zwei einzelnen Bindungsenergien. Der große Anteil mit 7.7 at.% und einer Energie von 532.6 eV steht dabei für das Sauerstoffatom in einer Carbonyl-, Keton-, Laktone-, Phenol- oder Ether-Gruppe und der restliche Anteil von 0.83 at.% des Sauerstoffpeaks konnte nicht eindeutig einer chemischen Verbindung zugeordnet werden. Dieser könnte aber beispielsweise reinem Sauerstoff entsprechen, der in der Probe adsorbiert war. Auch hier zeigt der gesamte Fit über die zwei einzelnen Bindungsenergien eine sehr gute Überlagerung mit der detektierten Messkurve, so dass tatsächlich zwei unterschiedliche Sauerstoffverbindungen vorlagen.

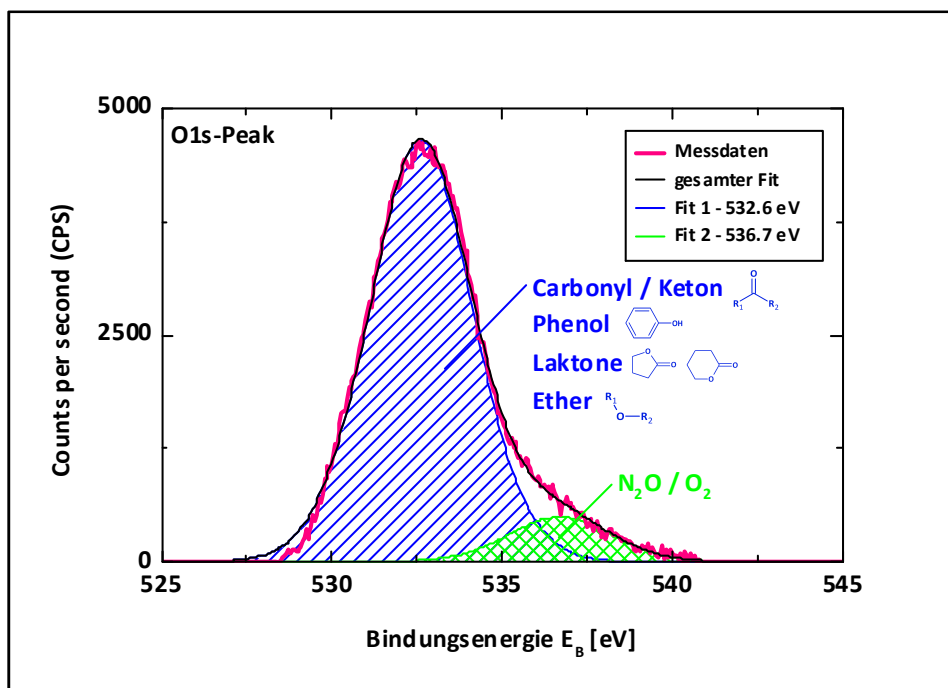


Abbildung 5.47: Der Sauerstoff-O1s-Peak aus der XPS-Messung für den Kohlenstoff aus der bei 600°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

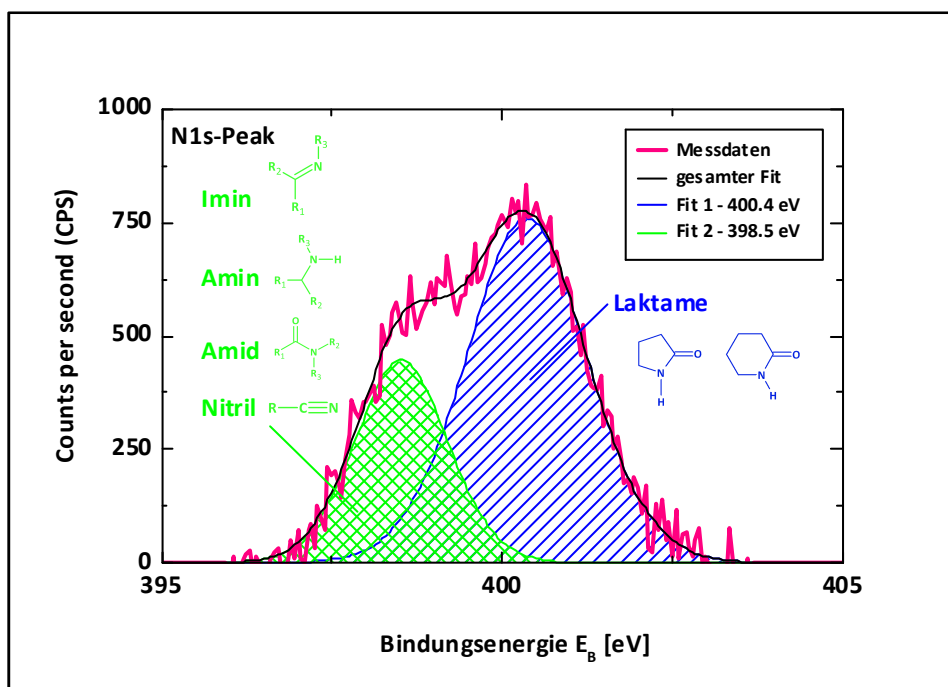


Abbildung 5.48: Der Stickstoff-N1s-Peak aus der XPS-Messung für den Kohlenstoff aus der bei 600°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

Neben den Hauptelementen Kohlenstoff und Sauerstoff waren zusätzlich noch Stickstoff, Silizium und Schwefel detektiert worden. Der Stickstoff-N1s-Peak ist in *Abbildung 5.48* gezeigt. Auch hier verbergen sich, durch die Verbreiterung und Bildung einer Schulter, zwei Peaks bei unterschiedlichen Bindungsenergien. Der größere Anteil mit 1.4 at.% bei einer Energie von 400.4 eV ist eindeutig einer Konfiguration des Laktams zuzuordnen und der kleinere Stickstoffanteil mit 0.6 at.% bei der Energie von 398.5 eV liegt im Bereich für das Stickstoffatom im Imin, Amin, Amid oder Nitril, kann aber nicht exakt einer Verbindung zugeschrieben werden. Diese drei Elemente von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff entsprachen 98.9 at.% und die restlichen 1.1 at.% galten den Elementen Silizium und Schwefel, die beide sehr schwach detektiert wurden. Bei der Siliziumverbindung handelt es sich sehr wahrscheinlich um Siliziumdioxid, das bei einer Bindungsenergie von 156.6 eV vorkommt, da die Alge aus dem Meer durch den Sand gezogen und auf diesem zum Trocknen ausgelegt wird. Kalziumsulfat könnte die gesuchte chemische Verbindung des Schwefels bei einer Bindungsenergie von 169.4 eV sein, ist aber nicht eindeutig zu identifizieren. Als zweites zu analysierendes Kohlenstoffmaterial wurde eine deutlich höhere Pyrolysetemperatur von 1100°C gewählt, um vor allem die Unterschiede bei den Heteroatomen der beiden Kohlenstoffe miteinander vergleichen zu können. Erwartet wurde eine deutliche Reduktion der Oberflächenfunktionalitäten durch die höhere Temperaturbehandlung, wodurch zugleich der Kohlenstoffanteil steigen sollte. Die Peakidentifizierung des gesamten Spektrums ergab dabei einen Kohlenstoffgehalt von 93.1 at.%, einen Sauerstoffgehalt von 6.8 at.% und die restlichen 0.1 at.% verteilten sich auf Silizium und Stickstoff. Für die bei 1100°C karbonisierte Alge ist der Kohlenstoff-C1s-Peak in der *Abbildung 5.49* abgebildet. Hier ergibt die Auswertung durchaus eine andere Verteilung der unter dem Peak der Messkurve liegenden fünf Bindungsenergien verschiedener chemischer Kohlenstoffverbindungen. Der größte Anteil fällt dennoch erneut auf die Einfachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, die mit 29.8 at.% bei einer Energie von 284.8 eV liegt. Eine weitere Verbindungsgruppe mit 25.7 at.% kommt durch die erhöhte Pyrolysetemperatur bei einer Bindungsenergie von 284.2 eV hinzu, die bei der vorherigen Probe nicht identifiziert werden konnte. Es handelt sich hier um die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder die Einfachbindung zwischen einem Kohlenstoff- und Wasserstoffatom. Da allerdings bei höheren Pyrolysetemperaturen der Wasserstoffanteil stark zurückgeht, wird es sich vermehrt um die Bildung von Doppelbindungen handeln. Der Anteil der Einfachbindung zwischen einem Kohlenstoff- und Stickstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatom oder einem Kohlenstoffatom und einer Hydroxid-Gruppe nimmt von 18.9 at.% auf 16.3 at.% ab. Auch die Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom im Energiebereich von 287.8 – 288.1 eV sinkt von 11.9 at.% auf 8.9 at.% ab. Der fünfte Anteil des Kohlenstoff-C1s-Peaks liegt mit 12.4 at.% bei einer Bindungsenergie von 289.9 eV und spiegelt somit Carboxylreste (COO^-) wider. Die gesamte Fit-Funktion über alle fünf Einzel-Fits in Form der einhüllenden, schwarzen Linie liegt nahezu deckungsgleich mit der rot dargestellten Messkurve. Dies lässt darauf schließen, dass die interpretierten Kohlenstoffverbindungen sehr gut die reelle Kohlenstoffstruktur wiedergeben. Aktivkohlenstoffe aus der pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens* zeigten bei der Interpretierung des Kohlenstoff-C1s-Peaks sowohl Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, Aldehyd-, Keton- und Carboxylgruppen.

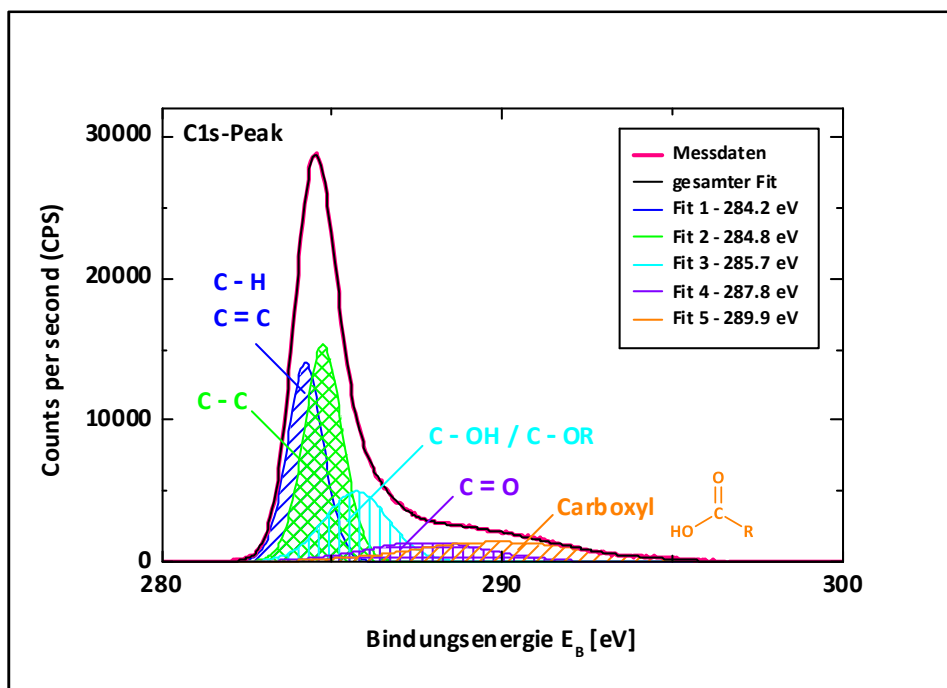


Abbildung 5.49: Der Kohlenstoff-C1s-Peak aus der XPS-Messung für den Kohlenstoff aus der bei 1100°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

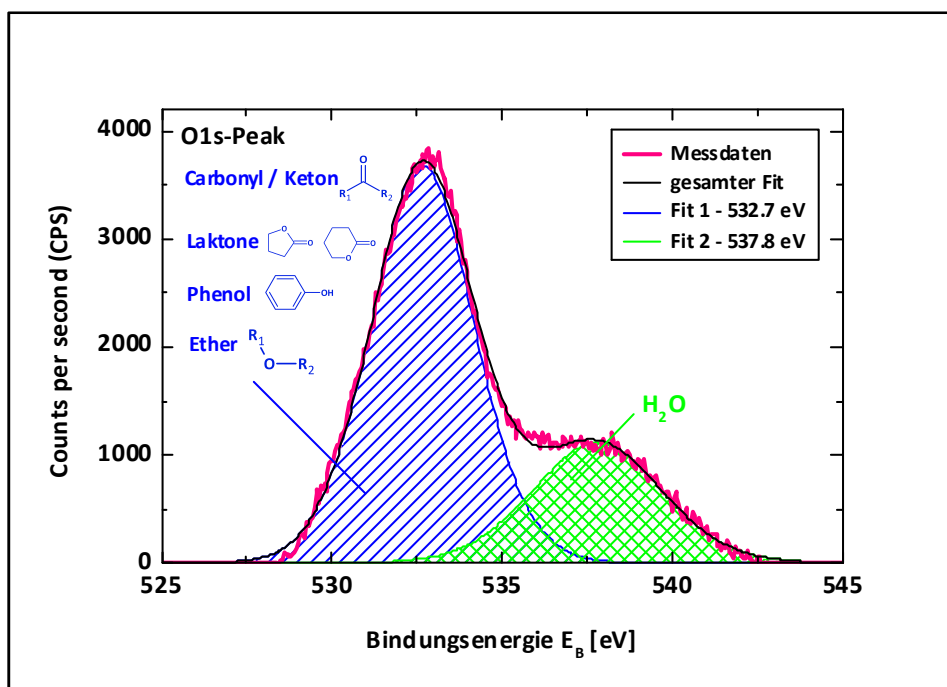


Abbildung 5.50: Der Sauerstoff-O1s-Peak O1s aus der XPS-Messung für den Kohlenstoff aus der bei 1100°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

Durch den Einfluss der höheren Pyrolysetemperatur hat sich auch der Anteil der enthaltenen Sauerstoffatome verringert. Der detektierte Peak bei einer Bindungsenergie von 532.7 eV zeigt nur noch eine Konzentration von 4.9 at.% im Vergleich zu der ersten Probe mit 7.7 at.%. Das heißt, die Carbonyl-, Keton-, Lakton-, Phenol- bzw. Ether-Gruppen nehmen mit steigender Temperatureinwirkung auf den Rohstoff ab. Zusätzlich ergab sich noch ein zweiter Sauerstoffpeak der 1s-Schale bei der Energie von 537.8 eV, der sich allerdings nicht eindeutig zuordnen lässt. Möglicherweise handelt es sich um geringste Spuren von adsorbiertem Wasser, da der Anteil bei nur 1.9 at.% lag. Die beiden Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff machen bei dieser Probe einen Gesamtanteil von 99.9 at.% aus. Die restlichen 0.1 at.% verteilen sich auf einen Silizium- und Stickstoff-Peak, wobei die chemische Verbindung des Siliziumdioxids eindeutig der Bindungsenergie von 155.5 eV zugeordnet werden kann (siehe *Abbildung 5.51*) und der zweite Siliziumpeak bei 160.3 eV und die Stickstoffverbindung bei 401.2 eV können nicht exakt bestimmt werden. Da sich aber der Anteil der Stickstoffverbindungen von 2.0 at.% auf unter 0.1 at.% verringert hat, lässt dies eventuell vermuten, dass die Laktame, das Imin, Amin, Amid oder Nitril auch auf die biologische Struktur der Alge zurückzuführen sind.

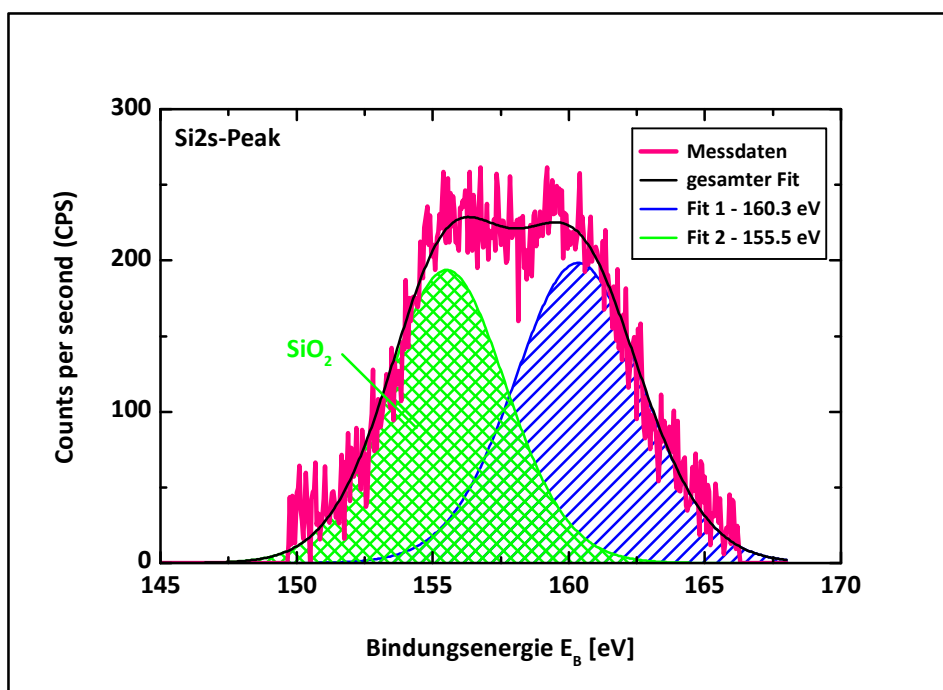


Abbildung 5.51: Der Silizium-Si2s-Peak aus der XPS-Messung für den Kohlenstoff aus der bei 1100°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

Die strukturelle Analyse mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie der Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der überwiegenden Anteile der Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen, die zusammengefasst in einer tabellarischen Übersicht (siehe *Tabelle 5.18*) dargestellt sind. Die verschwindend geringen Inhaltsstoffe, wie Stickstoff, Silizium und Schwefel, konnten auch zum Teil in Bezug auf

die Prozesskette der Herstellung interpretiert werden. Folglich leistete die XPS-Analyse einen wichtigen Beitrag für das Verständnis der strukturellen Darstellung des Kohlenstoffgerüsts auf Nanometerskala.

Anteil Material	O [at.%]	C = C / C – H [at.%]	C – C [at.%]	C – OH / C – OR [at.%]	C = O / COOH [at.%]
600°C	8.5	---	55.0	18.9	14.5
1100°C	6.8	25.7	29.8	16.3	21.3

Tabelle 5.18: Übersicht der Oberflächencharakterisierung aus der XPS-Analyse für die Kohlenstoffe aus der bei 600°C und 1100°C pyrolysierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

5.2 PETROLKOKS

5.2.1 BESTIMMUNG DER PROZESSPARAMETER

Die experimentellen Untersuchungen des Rohstoffs Koks begrenzen sich ausschließlich auf die physikalische oder chemische Aktivierung, da der Koks bereits als hochreines Kohlenstoffpulver vorlag. Der Schritt einer Pyrolyse entfällt hier gänzlich, im Vergleich zu organischen Ausgangsrohstoffen. Bei der Bestimmung von spezifischen Prozessparametern sollten damit die Aktivierungsbedingungen in Hinblick auf die Anwendung, optimiert werden. Bei der Erstellung eines statistischen Versuchsplans für den Petrolkoks lag der Schwerpunkt auf den Auswirkungen der unterschiedlichen Verhältnisse des Kokses, der mit einer Partikelgröße von 90 % kleiner als $5.4\ \mu\text{m}$ vorlag, zu dem chemischen Reagenz Kaliumhydroxid in Pulverform. Dabei wurde der Gewichtsanteil von Kaliumhydroxid im Bereich von 0.5 – 6 variiert, was molaren Anteilen von 0.1 – 1.3 entspricht. Zudem wurden zwei unterschiedliche Haltezeiten von 15 und 45 Minuten untersucht und die Temperatur im Ofen zwischen 800°C , 850°C und 900°C verändert. Bei allen Versuchen wurden die Aufheizrate von 5 Kelvin pro Minute und der Stickstofffluss von 2 Litern pro Minute konstant gehalten. Als erster Schritt sollte herausgefunden werden, welche Aktivierungstemperatur und Aktivierungszeit mit Kaliumhydroxid am effizientesten ist.

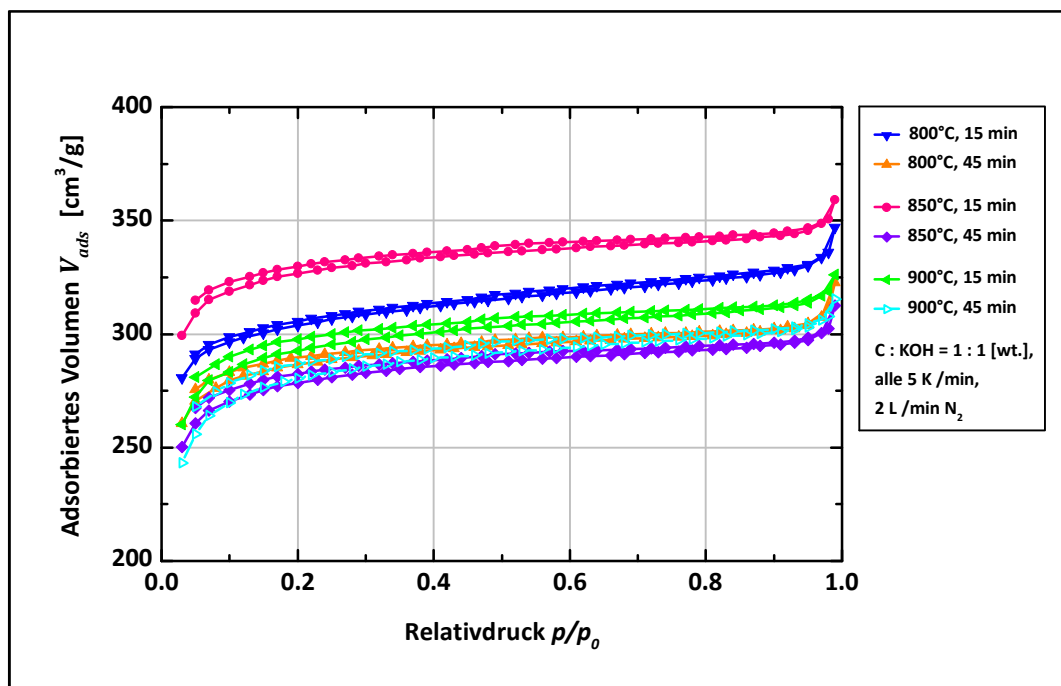


Abbildung 5.52: N_2 -Isothermen für den mit Kaliumhydroxid im Massenverhältnis 1 : 1 aktivierten Petrolkoks in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur und Aktivierungszeit

Hierfür wurden im Massenverhältnis von Kohlenstoff zu Kaliumhydroxid von 1 : 1 die zwei unterschiedlichen Aktivierungszeiten von 15 oder 45 Minuten, sowie die drei unterschiedlichen Aktivierungstemperaturen von 800, 850 und 900°C untersucht. In *Abbildung 5.52* sind die Stickstoffisothermen der sechs Aktivkohlenstoffe aus dem Petrolkoks dargestellt. Paarweise lassen sich die Isothermen für die unterschiedlichen Aktivierungszeiten innerhalb einer Temperatur vergleichen, wobei die längere Haltezeit von 45 Minuten in allen drei Fällen ein deutlich geringeres adsorbiertes Volumen aufweist. Damit ist die Aktivierungszeit von 15 Minuten in Hinblick auf die Bildung einer porösen Hohlraumstruktur die bessere Wahl. Nun sind die drei ausgewählten Temperaturen bei der kürzeren Zeit zu vergleichen, wobei die Temperatur von 900°C das niedrigste und die Temperatur von 850°C das höchste Adsorptionsvolumen hervor brachte. Bei einer konstanten Heizrate von 5 Kelvin pro Minute und einem konstanten Stickstofffluss von 2 Liter pro Minute stellten sich die Aktivierungszeit von 15 Minuten und eine Temperatur von 850°C als optimale Parameter heraus. Für spätere Aktivierungsversuche mit anderen Rohstoffen (vgl. Kapitel 5.3, 5.4 und 5.5) waren damit die Prozessparameter festgelegt worden.

5.2.2 GASADSORPTIONSANALYSE

Im Anschluss an die Festlegung der Prozessparameter für die Durchführung der chemischen Aktivierung im Ofen, wurde der Petrolkoks systematisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen (bzw. Mol-Verhältnissen) von Kohlenstoff- zu Kaliumhydroxidpulver in einen hochmikroporösen Aktivkohlenstoff umgewandelt. Der Massenanteil des chemischen Aktivierungsreagenzes wurde im Bereich von 0.5 bis zu 6 Anteile variiert. Für die sieben unterschiedlichen Materialien wurden ihre Isothermen aus der Stickstoffadsorption in *Abbildung 5.53* aufgetragen. Alle Isothermen zeigen bei der Aufnahme des Desorptionsastes kein Hystereseverhalten, was auf Kohlenstoffe mit sehr kleinen Mikroporen hindeutet. Das heißt, größere Mesoporen oder gar Makroporen liegen nicht im Material vor, denn ein höherer Desorptions- als Adsorptionsast (Hysterese), der bei einem Relativdruck von 0.4 auf den Adsorptionsast schließt, steht für meso- und makroporöse Materialien (vgl. *Abbildung 4.6* und *Abbildung 4.8*). Für die Aktivierung dieses Koks mit Kaliumhydroxid ist dies aber bei keiner hergestellten Probe der Fall. Der lediglich sehr geringe Anstieg des adsorbierten Volumens bei dem höchsten Relativdruck von $p/p_0 = 0.995$ ist der Füllung des Zwischenkornvolumens zuzuordnen. Die N₂-Isothermen sind bis zu einem Anteil des Aktivierungsstoffs von viermal mehr Masse als das Kokspulver absolut chronologisch gestaffelt mit Zunahme des adsorbierten Gasvolumens. Nur bei den beiden hohen Anteilen von fünf und sechs zeigt die Isotherme des im Verhältnis C : KOH = 1 : 5 aktivierten Materials ein leicht höheres Niveau an adsorbiertem Volumen. Auffällig ist auch die stetige Verschiebung des „Knies“ der Isotherme vom niedrigen Relativdruckbereich von unter 0.1, hin zu höheren Relativdrücken von 0.3. Da sich bis zu diesen Drücken als erstes die kleinsten Poren mit adsorbiertem Gas füllen und sich im Anschluss eine

Monoschicht ausbildet, sind die Kohlenstoffe bis zu einem Aktivierungsverhältnis von zwei Anteilen des Kaliumhydroxids nahezu rein mikroporös und bei den höheren Aktivierungen bilden sich neben den Mikroporen auch kleine Mesoporen aus. Im weiteren Verlauf werden die Porenradienverteilungen der Materialien hier wichtige Erkenntnisse liefern. Aus der Betrachtung der Stickstoffisothermen kann nun geschlossen werden, dass das mit fünf Anteilen aktivierte Kokspulver das höchste adsorbierte Volumen von über $1000 \text{ cm}^3/\text{g}$ aufweist und damit auch die höchste Porosität besitzt. Als erste Auswerteschritte der aufgenommenen N_2 -Isothermen werden die verschiedenen Berechnungsmodelle angewendet und die entsprechenden Oberflächen in Abhängigkeit des Kaliumhydroxid-Anteils im Einschub der Isothermen dargestellt. Auch hier zeigt sich das Verhalten einer stetigen Zunahme der Oberfläche bis zu einem Maximum von $3338 \text{ m}^2/\text{g}$ (*BET*) bei dem Verhältnis von Kohlenstoff zu Kaliumhydroxid von 1 : 5 [wt.]. Bei dem letzten, noch höheren Verhältnis, bricht die *BET*-Oberfläche wieder ein und liegt knapp unter $3000 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Abhängigkeit der Oberfläche bleibt auch für die Auswertung mit der *QSDFT* identisch, der fünffache Gewichtsanteil des Kaliumhydroxids generiert den höchsten Oberflächenwert. Die Porenwände werden vermutlich bei dieser hohen Aktivierungsstufe zu dünn-wandig und ein gewisser Grad an Kollaboration innerhalb der „schwammartigen“ Kohlenstoffmatrix tritt auf. Das Maximum an generierbarer Porosität innerhalb des amorphen Kohlenstoffs durch diese chemische Aktivierungsmethode ist mit einem sechsfachen Gewichtsanteil des Kaliumhydroxids überschritten.

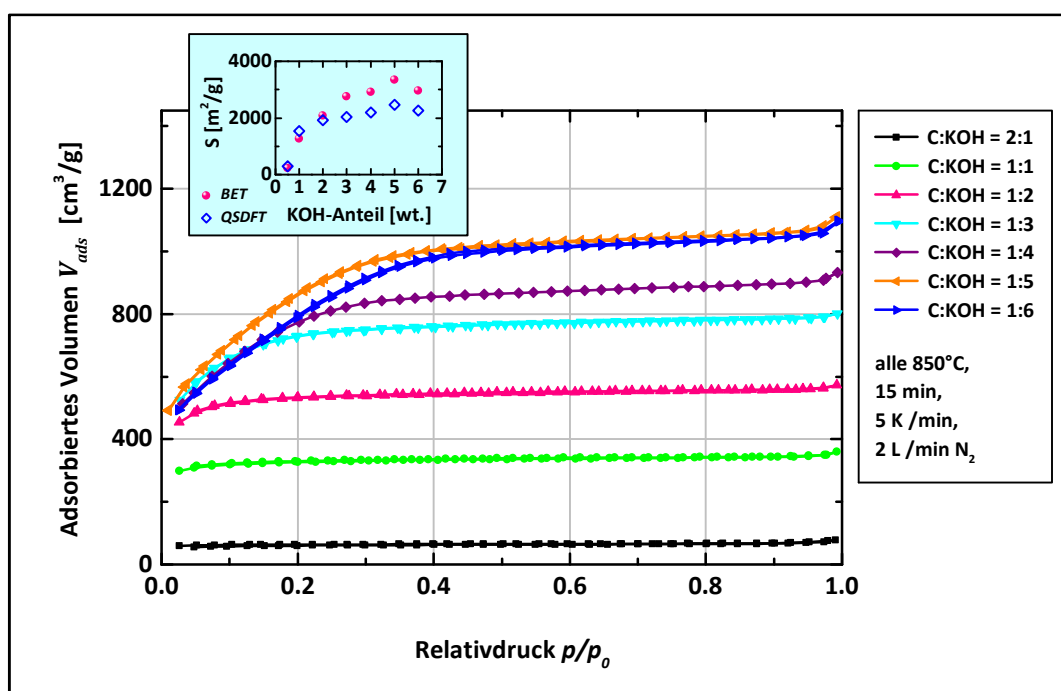


Abbildung 5.53: N_2 -Isothermen für den in unterschiedlichen Massenanteilen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks; Einschub: Abhängigkeit der Oberfläche nach *BET* und *QSDFT* von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids

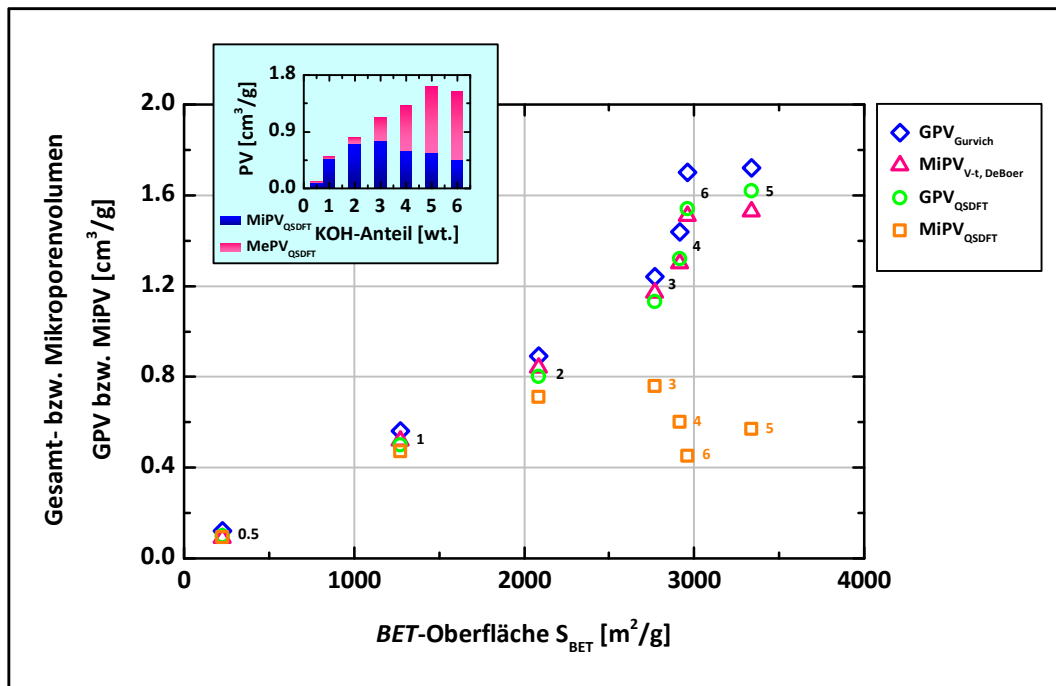


Abbildung 5.54: Abhängigkeit des Gesamt- und Mikroporenvolumens von der BET-Oberfläche für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks; Bezifferung: Massenanteil des Kaliumhydroxids; Einschub: Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens nach der QSDFT von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids

In *Abbildung 5.54* ist das Gesamt- und Mikroporenvolumen nach *Gurvich*, der *V-t*-Methode und dem *QSDFT*-Modell in Abhängigkeit der *BET*-Oberfläche für alle sieben Aktivkohlenstoffe aufgetragen. Die Zahlen neben den Datenpunkten stehen dabei für den Massenanteil des Kaliumhydroxids. Das Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* oder der *QSDFT* zeigt ein exponentielles Verhalten mit dem Kaliumhydroxid-Anteil, das für fünf Gewichtsanteile mit einem Wert von $1.62 \text{ cm}^3/\text{g}$ (*QSDFT*) am höchsten ausfällt, was bereits aus den Isothermen ersichtlich ist. Allerdings lassen sich große Unterschiede zwischen den beiden Auswertungen der *V-t*-Methode und der *QSDFT* für die Werte des Mikroporenvolumens feststellen. Die *V-t*-Methode berechnet dabei Werte, die sehr nahe am Wert des Gesamtporenvolumens liegen. Sie lässt einen im Glauben, dass der Mikroporenanteil zum gesamten Volumen der vorhandenen Poren sehr hoch ist. Doch wie auch bei der Braunalge *Lessonia nigrescens* werden hier durch das Berechnungsmodell dieser Methode und der Formel nach *DeBoer* fälschlicherweise die kleinsten Mesoporen mit in das Mikroporenvolumen mit einberechnet. Dabei wird nicht exakt zwischen den Mikroporen mit einem maximalen Radius von 1 nm und den Mesoporen bis zu einem maximalen Radius von 25 nm unterschieden. Hingegen lässt die moderne Dichtefunktionaltheorie bei der Auswertung eine exakte Unterscheidung der beiden Porenklassen zu, so dass die *QSDFT* (vgl. *Tabelle 5.19*) die realen Werte für den Mikro- und Mesoporenanteil wiedergibt. Die Mikroporen besitzen innerhalb der Versuchsreihe bis zur dritten Aktivierungsstufe im Vergleich zu den Mesoporen den höheren Prozentanteil, jedoch nimmt dieser bereits ab der ersten Aktivierungsstufe von 97 % bis zur dritten Stufe auf 67 % ab. Bei den höheren Aktivierungen dreht sich nun das Verhältnis der beiden Porenklassen um und die Mesoporen

nehmen stetig einen höheren Anteil in Anspruch. Dies sind 54 % bei der vierten Aktivierungsstufe und bis zu 71 % bei dem Verhältnis von C : KOH = 1 : 6 [wt.].

KOH [wt.]	KOH [mol]	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	GPV_{Gurvich} [cm ³ /g]	GPV_{QSDFT} [cm ³ /g]	$MiPV_{\text{V-t, DeBoer}}$ [cm ³ /g]	$MiPV_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$MePV_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$MiPO_{\text{V-t, DeBoer}}$ [m ² /g]	$MiPO_{\text{QSDFT}}$ [m ² /g]
0.5	0.17	225	287	0.12	0.10	0.09	0.09 (92 %)	0.008 (8 %)	217	285 (99 %)
1	0.21	1272	1530	0.56	0.50	0.51	0.47 (94 %)	0.03 (6 %)	1257	1503 (98 %)
2	0.43	2086	1928	0.89	0.80	0.83	0.71 (89 %)	0.09 (11 %)	2061	1784 (93 %)
3	0.64	2768	2032	1.24	1.13	1.17	0.76 (67 %)	0.37 (33 %)	2733	1471 (72 %)
4	0.86	2918	2185	1.44	1.32	1.32	0.60 (46 %)	0.72 (54 %)	2866	1234 (57 %)
5	1.07	3338	2474	1.75	1.62	1.62	0.57 (35 %)	1.05 (65 %)	3275	1142 (46 %)
6	1.28	2963	2264	1.70	1.54	1.52	0.45 (29 %)	1.09 (71 %)	2890	942 (42 %)

Tabelle 5.19: Gasadsorptionswerte für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

Aufschluss über diese Umverteilung der unterschiedlichen Porenklassen geben auch die Porenradienverteilungen für die Mikro- und Mesoporen, die in der *Abbildung 5.55* aufgetragen sind. Für die Mikroporenradienverteilung wurde der einzig existierende Kernel für die CO₂-Isotherme bei 273 K angewendet, dem die *NLDFT* für Schlitzporen zugrunde liegt. Bei Isothermen mit Hystereseverhalten, wie es für die Aktivkohlenstoffe aus der Braunalge der Fall ist, wird für die Mesoporenradienverteilung der Adsorptionsast für die Auswertung herangezogen, da sonst in der Verteilung ein Artefakt-Peak durch die Schließung des Desorptionsastes auf den Adsorptionsastes entsteht. Da allerdings für die Aktivkohlenstoffe aus dem Koks bei den N₂-Isothermen kein Hystereseverhalten zu beobachten war, wurde für die Mesoporenradienverteilung der „equilibrium transition kernel“ der *QSDFT* für Schlitz- und Zylinderporen verwendet. Dieser Kernel zieht die Punkte des Desorptionsastes für die Auswertung heran, was eine Mesoporenradienverteilung exakt bis zu deren maximalen Radius von 25 nm ergibt. Zunächst zeigt der Mikroporenbereich drei charakteristische Porenklassen mit den Radien von 0.18 nm, 0.25 – 0.29 nm und 0.41 nm. Der Anteil der ganz kleinen Poren unter einem Durchmesser von 0.4 nm, die unzugänglich für die organischen Elektrolytionen sind, nimmt ab der Aktivierungsstufe von C : KOH = 1 : 3 [wt.] ab. Zusätzlich verschiebt sich das Maximum von einem anfänglichen Radius bei 0.25 nm zu einem leicht größeren Radius von 0.29 nm. Die größten Mikroporen mit einem Radius von 0.41 nm bilden sich ebenfalls erst mit Zunahme des Aktivierungsgrads aus. Das Mikroporenvolumen, das der Fläche unter den Verteilungen entspricht, war nach der *QSDFT* bei der dritten Aktivierungsstufe mit einem Wert von 0.76 cm³/g am höchsten. Unterhalb der Mikroporenradienverteilung ist die gesamte Mesoporenradienverteilung bis zu einem Radius von 25 nm dargestellt und im Einschub ist der Bereich der kleinsten Mesoporen mit einem Radius von 1 – 3 nm vergrößert abgebildet.

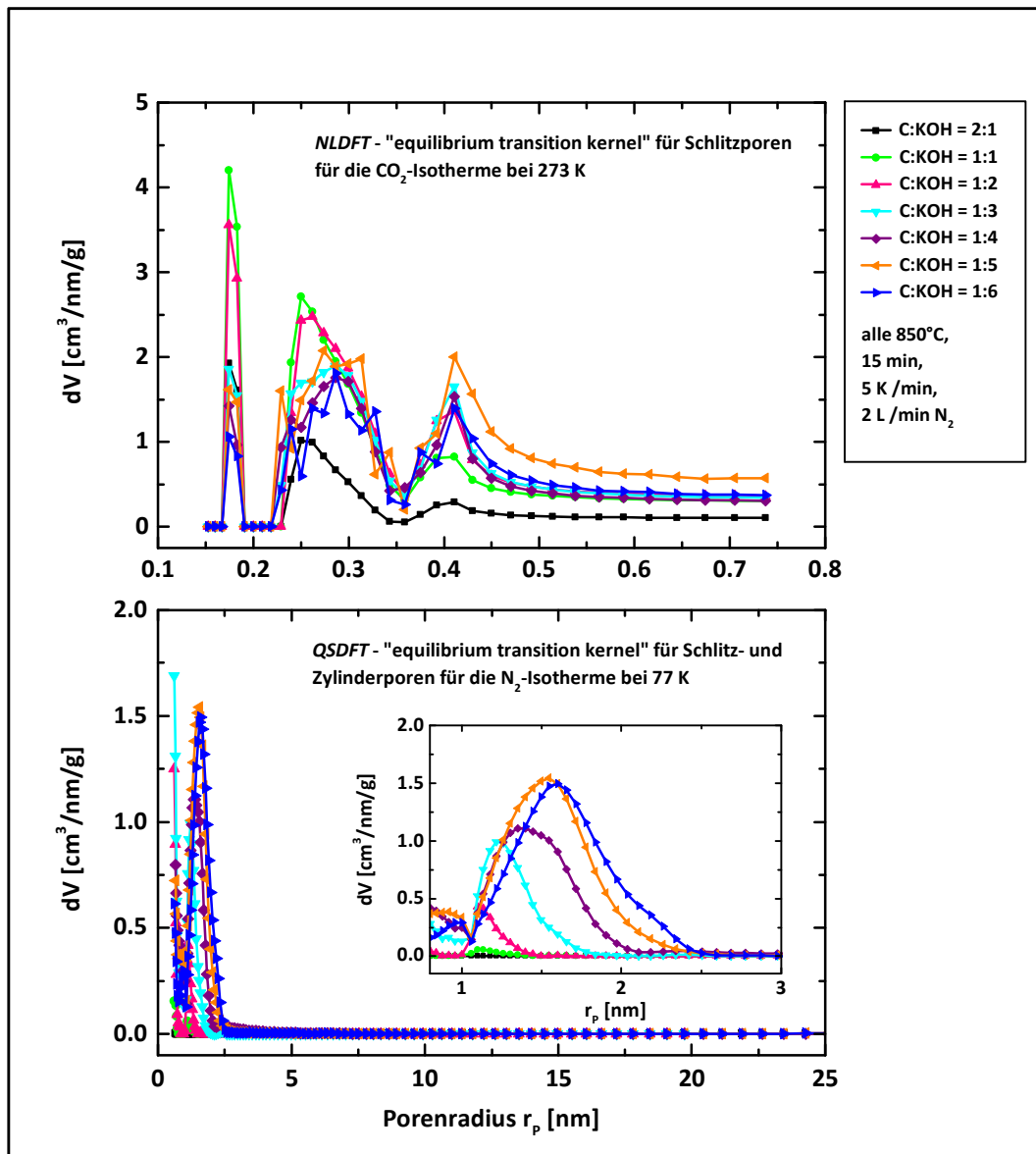


Abbildung 5.55: Die Porenradienverteilungen (differenzielles Volumen) der Mikro- (oben) und Mesoporen (unten) für den aktivierten Petrolkoks in Abhängigkeit des Massenanteils des Kaliumhydroxids; Einschub: Porenradienverteilung im Bereich der kleinsten Mesoporen von 1 – 3 nm

Von der ersten Aktivierungsstufe an ist eine kontinuierliche Zunahme des Mesoporenvolumens zu erkennen. Der anfängliche Anteil am Gesamtporenvolumen nach QSDFT steigt von 6 % auf 71 % bei der letzten Aktivierung mit sechs Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids. Zudem verschiebt sich der Radius dieser kleinsten Mesoporen von 1.2 nm zu 1.6 nm. Die Verschiebung zu größeren Poren erfolgt durch die höhere Verfügbarkeit an Aktivierungsreagenz, wodurch die Poren vergrößert werden. Die Tabellenwerte zeigen, dass bei der Aktivierung mit vier Massenanteilen des Reagenzes in etwa die Hälfte des gesamten Porenvolumens den Mikroporen und die andere Hälfte den Mesoporen zuzuordnen ist. Bis zu dieser Aktivierungsstufe lag

immer ein größeres Mikroporenvolumen im Vergleich zu den Mesoporen vor und ab dieser Aktivierungsstufe liegt immer ein größeres Mesoporenvolumen im Vergleich zu den Mikroporen vor. Je mehr chemisches Aktivierungsmittel in Bezug auf die Ausgangskohlenstoffmasse verwendet wird, desto mehr Poren können ausgebildet werden, aber desto wahrscheinlicher ist auch, dass die vorhandenen Poren vom Mikro- in den Mesobereich verschoben werden. Allerdings zeigt auch die Aktivierung mit einem Verhältnis von mehr als 1.1 mol des Kaliumhydroxids, dass die Porosität in sich leicht kollabiert und folglich die Oberfläche und das Gesamtporenvolumen einen geringeren Wert aufweisen. Mit dieser Versuchsreihe der chemischen Aktivierung durch Kaliumhydroxid, konnte das Maximum für die generierbare Porosität dieses Rohstoffs gefunden werden.

5.2.3 ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF₄/AN

Im Anschluss an die Charakterisierung der Aktivkohlenstoffe mittels Gasadsorption, wurden diese ebenfalls als Elektrodenpellets in den Superkondensator-Testzellen im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN vermessen. In *Abbildung 5.56* sind die Werte der spezifischen Elektrodenkapazität für alle Materialien in Abhängigkeit des generierten Mikro- und Mesoporenvolumens aus der *QSDFT*-Auswertung dargestellt, wobei die Bezifferung den Massenanteil des Kaliumhydroxids angibt. Bis zu einem Aktivierungsverhältnis von zwei Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids steigt die spezifische Kapazität von anfangs 22 F/g auf 158 F/g an, dabei liegt der Mesoporenanteil mit 11 % noch deutlich unter dem Mikroporenanteil von 89 %. Alle höheren Aktivierungsstufen ergaben Kapazitätswerte von um die 170 F/g, ab einem Mikroporenvolumen von über 30 % vom Gesamtporenvolumen. Das Maximum der spezifischen Kapazität liegt bei einem Wert von 175 F/g mit einem Gewichtsanteil des Kaliumhydroxids von viermal mehr als der zu aktivierende Ausgangskohlenstoff. Auffällig ist dabei, dass bei diesem Material der Mesoporenanteil das erste Mal im Verlauf der Versuchsreihe prozentual über dem Mikroporenanteil liegt und die Anteile mit 46 % für die Mikroporen und 54 % für die Mesoporen (*QSDFT*) beinahe gleich groß sind. Beispielsweise war der Mikroporenanteil mit 97 % vom Gesamtporenvolumen (*QSDFT*) maximal, bei dem zu gleichen Gewichtsanteilen aktivierten Material. Jedoch erreichte dieser Aktivkohlenstoff nur eine Kapazität von 130 F/g, was 26 % weniger im Vergleich zur Maximalkapazität darstellt. Dies bedeutet, dass die Kapazität ihr Maximum nicht erreicht, wenn der Mikroporenanteil am höchsten ist, sondern im Falle von einem gleichen Anteil mit 50 % an Mikro- und Mesoporen vom Gesamtporenvolumen. Steigt dagegen der Mesoporenanteil stark an, auf Werte von 65 % oder 71 %, wie z.B. bei der fünften und sechsten Aktivierungsstufe, dann verringert sich die Kapazität wieder um einige Farad, aber bleibt dennoch stabil um einen Wert von 170 F/g. Der Verlauf lässt allerdings vermuten, dass mit einem noch höheren Anteil der Mesoporen die Kapazität sich noch weiter verringert. Dies widerspricht der These von *CHMIOLA et al.* [66], dass bei rein mikroporösen Materialien, die nur Poren mit einem Durchmesser von kleiner 1 nm besitzen,

die Kapazität in organischen Elektrolyten exponentiell ansteigt. Bei der vorliegenden Versuchsreihe ist ganz deutlich zu sehen, dass neben den Mikroporen auch die kleinsten Mesoporen bis zu einem Durchmesser von 6 nm eine tragende Rolle bei der Kapazitätsgenerierung spielen. In *Abbildung 5.57* ist die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie dargestellt. Wie bereits bekannt, liegen die Kapazitätswerte ab der dritten Aktivierungsstufe alle im Bereich von 170 F/g. Deutlich erkennbar ist der Einbruch der Anfangssteigung der Kurvenverläufe ab einem Aktivierungsverhältnis von C : KOH = 1 : 2 [wt.]. Ein flacher Anstieg des porösesten Materials der fünften Aktivierungsstufe zeigt sich deutlich in der zyklischen Voltammetrie, wodurch das Material einen hohen Widerstand im Kohlenstoffgerüst besitzt.

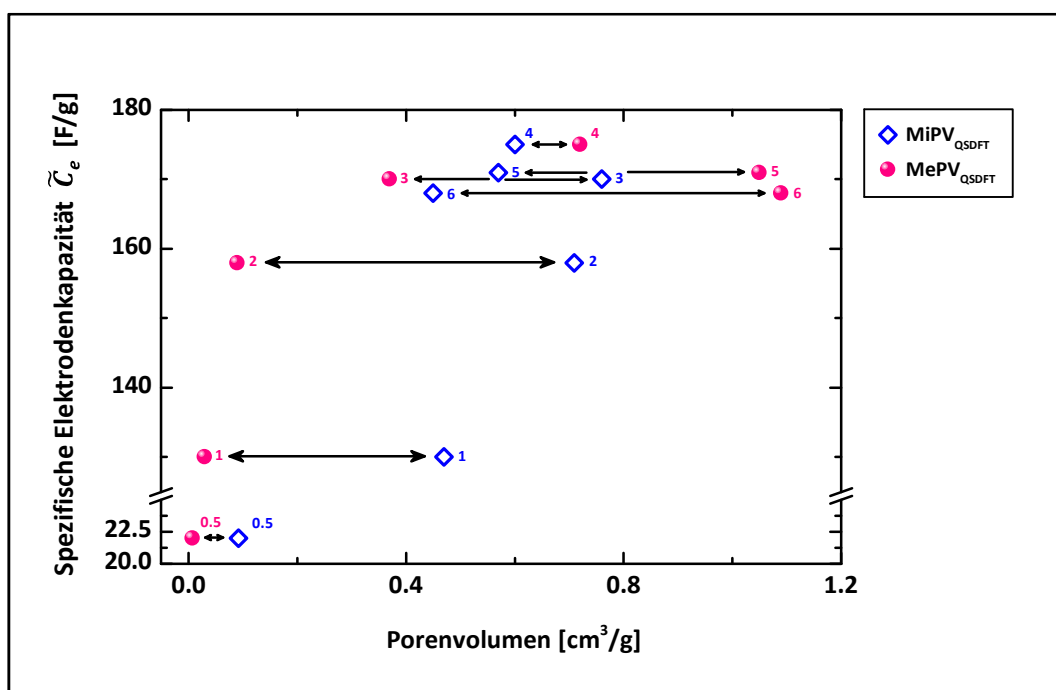


Abbildung 5.56: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von dem Mikro- und Mesoporenvolumen nach der QSDFT für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks; Bezifferung: Massenanteil des Kaliumhydroxids

Die Kennwerte aus der elektrochemischen Charakterisierung sind als Überblick in der *Tabelle 5.20* zusammengefasst. Angegeben werden die spezifischen Elektrodenkapazität, die Pellettdichte, sowie aus der Multiplikation beider Werte die volumetrische Elektrodenkapazität. Mit steigender spezifischer Kapazität nimmt die Pellettdichte aufgrund der höheren Porosität ab und folglich fallen die volumetrischen Kapazitätswerte auch in Abhängigkeit des Aktivierungsgrads.

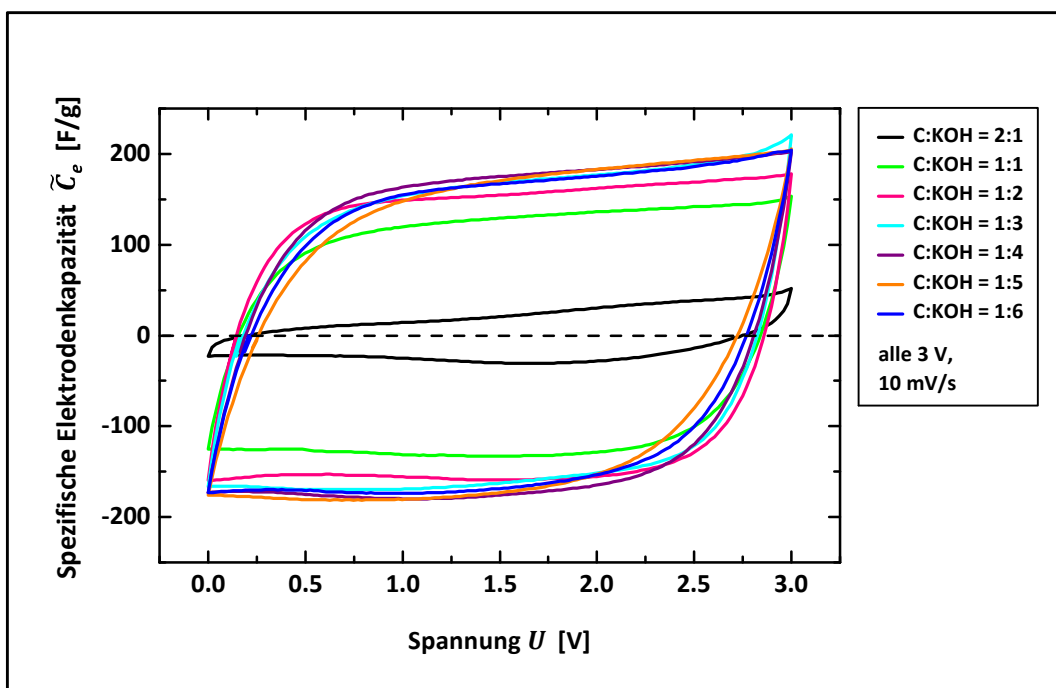


Abbildung 5.57: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V mit einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

C : KOH [wt.]	\tilde{C}_e [F/g]	ϱ_{Pellet} [g/cm ³]	$C_{\text{vol.}}$ [F/cm ³]
2 : 1	22	0.88	19
1 : 1	130	0.69	90
1 : 2	158	0.51	81
1 : 3	170	0.35	60
1 : 4	175	0.36	63
1 : 5	171	0.33	56
1 : 6	168	0.34	57

Tabelle 5.20: Spezifische Elektrodenkapazitätswerte und die mit der Pelletdichte berechneten volumetrischen Elektrodenkapazitätswerte für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

Die Auftragung der spezifischen Elektrodenenergie über die spezifische Elektrodenleistung, das Ragone-Diagramm, ist für alle durchgeführten Aktivierungen des Petrolkoks mit Kaliumhydroxid in *Abbildung 5.58* zu sehen. Der Aktivkohlenstoff, der nur mit einem halben Anteil an

Reagenz aktiviert wurde zeigt die gleich hohen Leistungswerte, wie die besten Leistungswerte, allerdings liegen die Energiewerte eine Dekade unterhalb der höher aktivierten Materialien. Bei einer mittleren Lade- und Entladezeit von 36 s erreichte das Aktivierungsverhältnis von Kohlenstoff zu Kaliumhydroxid von 1 : 2 [wt.] die höchsten Leistungswerte von knapp 1400 W/kg bei einer Energie von 16 Wh/kg. Alle höher aktivierten Kohlenstoffe weisen bei gleicher Lade- und Entladezeit eine geringere Leistung auf. Auch das Material, das bei der Charakterisierung mittels Gasadsorption sich als das Beste in Bezug auf die Porosität herausgestellt hat, schneidet in Bezug auf die Leistungswerte als das Schlechteste ab. Bei einer höheren charakteristischen Betriebszeit von 360 s liegen die Werte für Leistung und Energie ab einer Aktivierung von gleichen Gewichtsverhältnissen nahe beieinander. Die Leistung liegt dabei im Bereich von 340 W/kg bei entsprechenden Energiewerten zwischen 30 – 50 Wh/kg. Zum Vergleich könnte auch die Lade- und Entladezeit extrem verringert werden auf 3.6 s, doch dabei würden die noch erreichbaren Energiewerte stark unter den Wert von 0.2 Wh/kg einbrechen und auch die Leistung könnte über den Wert von 500 W/kg nicht mehr hinaus kommen.

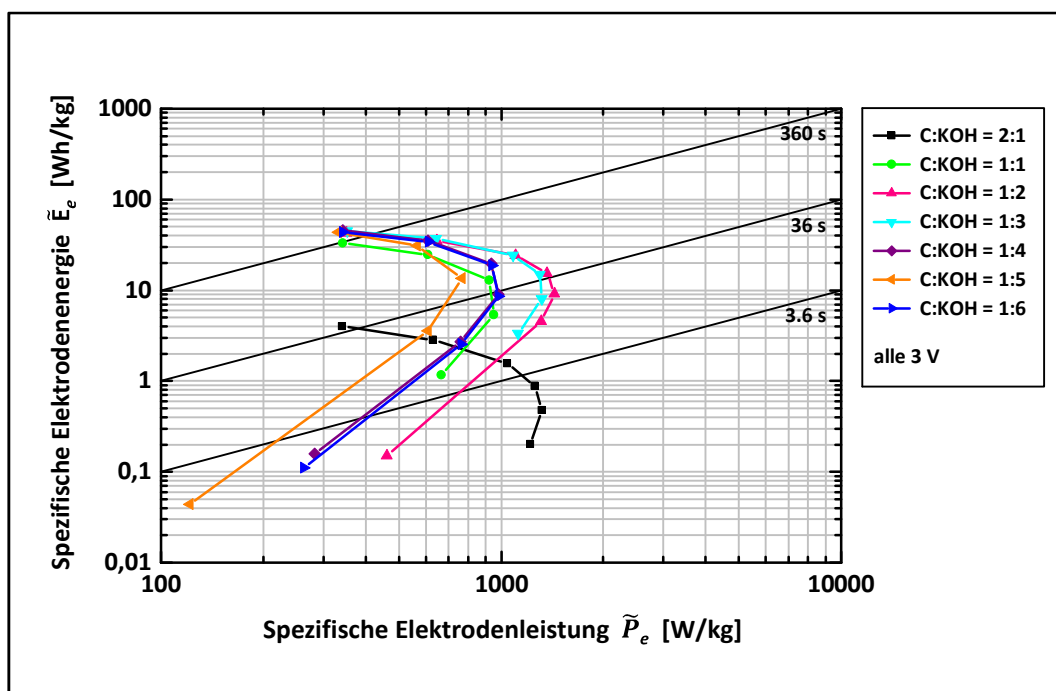


Abbildung 5.58: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung (Ragone-Diagramm) aus dem galvanostatischen Zyklisieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für den in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

Die spezifische Elektrodenkapazität aus dem galvanostatischen Zyklisieren in Abhängigkeit des Stroms in *Abbildung 5.59* gibt Aufschluss über die Stabilität der Kapazität mit zunehmender Belastung bzw. Lade- und Entladezeit. Bei dem Startstrom von 420 mA/g, also der langsamsten

Betriebszeit der Testzelle, erreichte der Aktivkohlenstoff mit der höchsten Porosität (C : KOH = 1 : 5 [wt.]) einen sehr hohen spezifischen Kapazitätswert von 179 F/g im organischen Elektrolyt. Das Stabilitätsniveau der Kapazität bleibt auch für dieses Material bis zu einer Belastung von 2500 mA/g von allen anderen Kohlenstoffen unerreicht, doch dann bricht die Kapazität schlagartig ein. Bei einem Strom von 3400 mA/g stehen nur noch 86 F/g zur Verfügung, was einem Wert unter 50 % entspricht. Eine durchschnittlich hohe Kapazitätsstabilität über einen weiten Bereich der Strombelastung besitzt die Aktivierungsstufe mit drei Anteilen Kaliumhydroxid. Ausgehend von einer Startkapazität von 163 F/g besitzt dieses Material bei einer Strombelastung von 4200 mA/g immer noch eine Kapazität von 119 F/g, was einem Verlust von gerade einmal 27 % entspricht. Um hier zu entscheiden, welcher Aktivkohlenstoff die beste Funktionalität im Einsatz zeigt, muss genau betrachtet werden, in welchem Rahmen der Strombelastung das Endbauteil betrieben werden soll. Danach kann entschieden werden, ob eine hohe spezifische Kapazität bei kleinen Strombelastungen entscheidend ist, oder eine gewisse Kapazitätsstabilität über einen breiteren Strombereich gewährleistet werden soll.

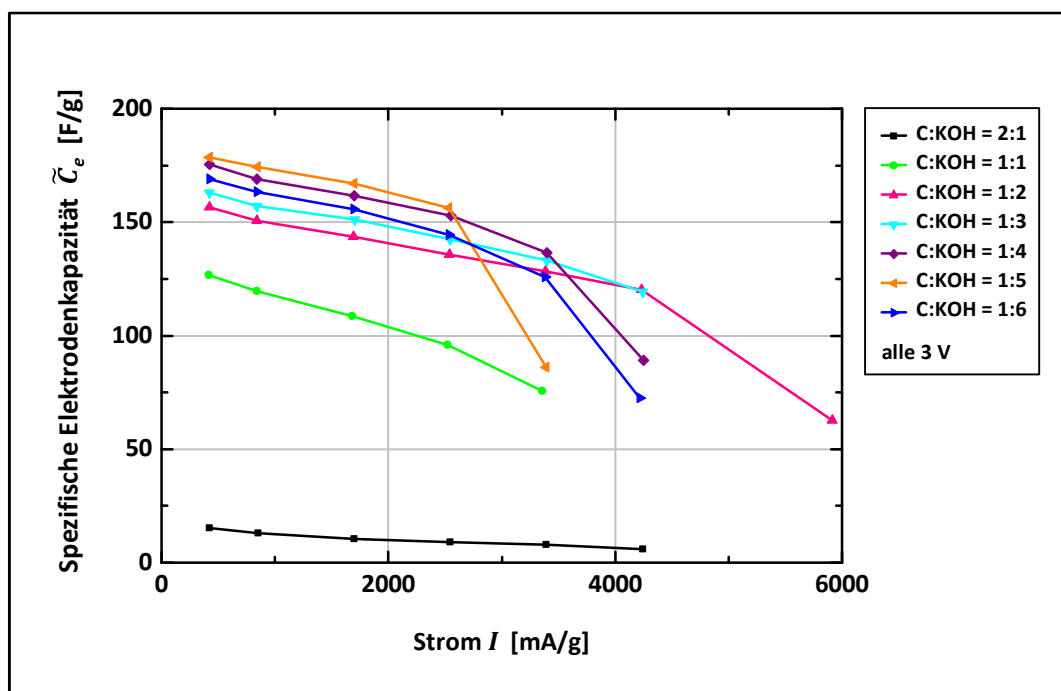


Abbildung 5.59: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für den in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch die Aktivierung des Petrolkokes mit Kaliumhydroxid sehr gute Ergebnisse in Bezug auf die von Grund auf neu generierte Porosität und deren Kapazitätspotenzial erreicht wurden. Ein absoluter Spitzenwert der BET-Oberfläche

von $3338 \text{ m}^2/\text{g}$ mit dem dazugehörigen Kapazitätswert von 179 F/g im organischen Elektrolytmedium sind wirklich außergewöhnlich und prädestinieren diesen Petrolkoks zu einem absoluten Favoriten-Rohstoff für die Herstellung der Aktivkohlenstoffe. Allerdings muss auch an dieser Stelle erneut darauf hingewiesen werden, dass die Zusammensetzung des Ausgangsrohstoffs sensibelsten Prozessbedingungen bei der Koksherstellung unterliegt und sehr wahrscheinlich von Charge zu Charge abweichen kann. Alle Versuche mit dem Petrolkoks wurden deshalb wohlüberlegt immer mit derselben Charge durchgeführt, um Vergleiche durchführen zu können. Innerhalb der Versuchsreihe waren die Ergebnisse auch vollständig reproduzierbar.

5.2.4 PHYSIKALISCHE AKTIVIERUNG MIT KOHLENSTOFFDIOXID

Analog zur Aktivierung der Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens*, wurde der reine, gemahlene Petrolkoks physikalisch durch Begasung mit Kohlenstoffdioxid aktiviert. Dafür wurde der Koks den unterschiedlichen Aktivierungszeiten von 60, 120 und 180 min bei einer Temperatur von 900°C und einem Gasfluss von 0.8 L/min des Kohlenstoffdioxids ausgesetzt. Doch bereits der erste Blick auf die charakteristischen Stickstoffisothermen der Gasadsorption (siehe *Abbildung 5.60*) lässt erkennen, dass durch alle drei Aktivkohlenstoffe nur sehr geringe Volumina des Messgases adsorbiert wurden. Das höchste adsorbierte Gesamtvolumen von $22 \text{ cm}^3/\text{g}$ konnte durch eine dreistündige Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid erzielt werden. Demzufolge lagen auch die *BET*-Oberflächen alle unter einem Wert von $20 \text{ m}^2/\text{g}$, wie im Einschub der *Abbildung* dargestellt ist. Daraus lässt sich schließen, dass der sehr reine Ausgangskoks für die physikalische Aktivierung mit dem Gas Kohlenstoffdioxid nahezu inert ist, da keine poröse Oberfläche generiert wurde. Dieses Ergebnis erzielten auch die Untersuchungen von *PUSZ et al.* [154], wobei die mit CO_2 aktivierten Koksoberflächen lediglich *BET*-Werte von $20 - 30 \text{ m}^2/\text{g}$ erreichten. Da im Falle der Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid des reinen Kokses keine Oberfläche generiert werden konnte, wurde als nächster Schritt ein Koks als Ausgangsmaterial für die Kohlenstoffdioxid-Aktivierung verwendet, der bereits durch die chemische Aktivierung mit Kaliumhydroxidpulver eine gewisse Porosität besaß. Das Referenzmaterial wies eine *BET*-Oberfläche von $1391 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* von $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf. Dieses Kohlenstoffpulver wurde anschließend bei den drei unterschiedlichen Haltezeiten von 60, 120 und 180 min bei einer Temperatur von 900°C und einem Gasfluss von 0.8 L/min mit Kohlenstoffdioxid aktiviert. Doch auch hier zeigen die durch Stickstoffadsorption ermittelten Isothermen ein erstaunliches Verhalten, die in *Abbildung 5.61* dargestellt sind. Alle drei zusätzlich aktivierten Materialien liegen mit ihrem Adsorptionsvermögen unterhalb des Referenzmaterials, was eindeutig auf eine Verschlechterung in Bezug auf Porosität und Oberfläche hindeutet. Der Einschub verdeutlicht ergänzend die Oberflächenwerte nach *BET* und *QSDFT*, die folglich ebenfalls unter dem Wert des Referenzmaterials liegen. Durch die Zunahme der Aktivierungszeit kann zwar eine leichte Erhöhung der *BET*-Oberfläche erreicht werden, doch der Anfangswert beziehungsweise eine Steigerung über das Referenzmaterial hinaus bleibt vollkommen unerreicht.

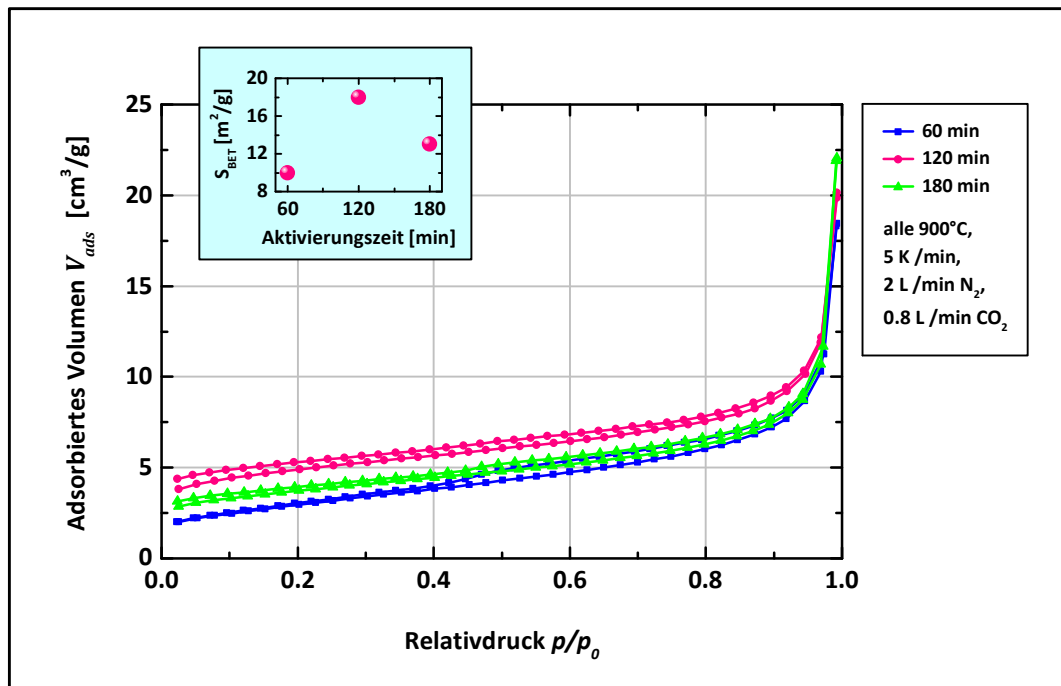


Abbildung 5.60: N_2 -Isothermen für den mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Roh-Petrolkoks in Abhängigkeit der Aktivierungszeit von 60, 120 und 180 min; Einschub: Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Aktivierungszeit

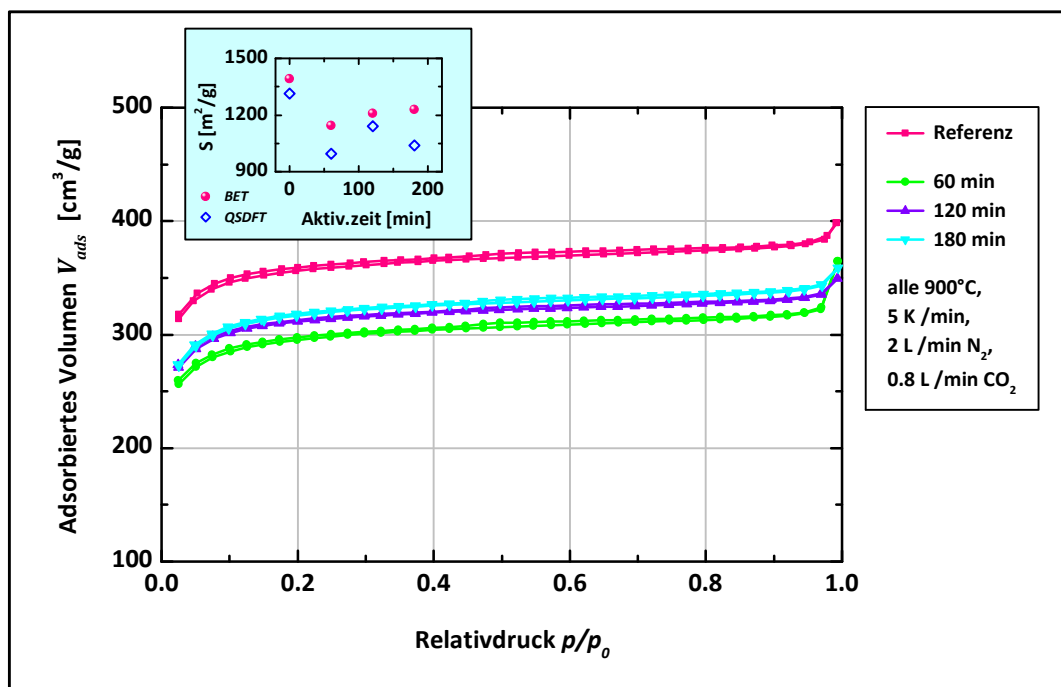


Abbildung 5.61: N_2 -Isothermen für den bereits chemisch mit Kaliumhydroxid und nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Petrolkoks in Abhängigkeit der unterschiedlichen Aktivierungszeiten im Vergleich zum Referenzmaterial; Einschub: Abhängigkeit der Oberfläche nach BET und QSDFT von der Aktivierungszeit

In der tabellarischen Übersicht der Gasadsorptions-Kennwerte (siehe *Tabelle 5.21*) ist auch erkennbar, dass der erste Schritt der Aktivierung von 60 min einen Oberflächenverlust von 18 % mit sich bringt und erst danach wieder leichte Erhöhungen möglich sind. Doch fest zu stellen bleibt, wenn eine dreistündige Aktivierung keinerlei Steigerungen herbeiführt und auch nicht einmal mehr die Eigenschaften des Referenzmaterials erreicht werden, so ist diese Art der Aktivierung dieses Petrolkoks weniger sinnvoll in Bezug auf die Anwendung, bei der eine hohe Oberfläche unabdingbar ist.

Aktivierungszeit [min]	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	GPV_{Gurvich} [cm ³ /g]	GPV_{QSDFT} [cm ³ /g]	$MIPO_{V-t, \text{DeBoer}}$ [cm ³ /g]	$MIPO_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$MePO_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$MIPO_{V-t, \text{DeBoer}}$ [m ² /g]	$MIPO_{\text{QSDFT}}$ [m ² /g]
Referenz	1391	1313	0.62	0.55	0.56	0.50 (91 %)	0.05 (9 %)	1370	1250 (95 %)
60	1145	994	0.56	0.46	0.47	0.41 (89 %)	0.05 (11 %)	1128	935 (94 %)
120	1210	1140	0.54	0.48	0.49	0.43 (90 %)	0.05 (10 %)	1193	1078 (95 %)
180	1229	1039	0.56	0.49	0.50	0.44 (90 %)	0.05 (10 %)	1211	976 (94 %)

Tabelle 5.21: Gasadsorptionswerte für den bereits chemisch mit Kaliumhydroxid und nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Petrolkoks im Vergleich zum Referenzmaterial

Die Porenradienverteilungen der Mikro- und Mesoporen (siehe *Abbildung 5.62*) scheinen sich durch die Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid nicht wesentlich verändert zu haben. Doch wie die Tabellenwerte bereits gezeigt haben, nimmt das Gesamtporenvolumen nach der *QSDFT* anfänglich von 0.55 cm³/g durch eine 60-minütige Aktivierung auf 0.46 cm³/g ab. Anschließend wird eine leichte Erhöhung durch die dreifache Aktivierungszeit erreicht, die aber immer noch 11 % unter dem Anfangswert liegt. Die Änderung im Gesamtporenvolumen geht ausschließlich auf die Abnahme im Mikroporenbereich zurück, da der Mesoporenanteil bei 0.05 cm³/g konstant bleibt. Bei den Mikroporen verringert sich beispielsweise der Anteil der Poren mit einem Radius von 0.27 nm um 20 % und der mit einem Radius von 0.41 nm sogar um 36 % (aus den Volumenwerten der *NLDFT* – „equilibrium transition kernel“ für Schlitzporen für die CO₂-Isotherme bei 273 K). Dagegen zeigt die Mesoporenradienverteilung aus der *QSDFT* („equilibrium transition kernel“ für Schlitz- und Zylinderporen für die N₂-Isotherme bei 77 K), dass die Verteilung tatsächlich unverändert bleibt durch die Behandlung mit dem gasförmigen Kohlenstoffdioxid. Die beiden Porenklassen mit einem Radius von 1.1 nm und 2.5 nm bleiben in ihrer Volumenmenge exakt bestehen, wie die vergrößerte Ansicht der kleinsten Mesoporen im Radiusbereich von 1 – 3 nm zeigt. Auch anhand dieser Verteilung ist erkennbar, dass sich der bereits KOH-aktivierte Petrolkoks gegenüber einer physikalischen Aktivierung mit gasförmigem Kohlenstoffdioxid nahezu inert verhält.

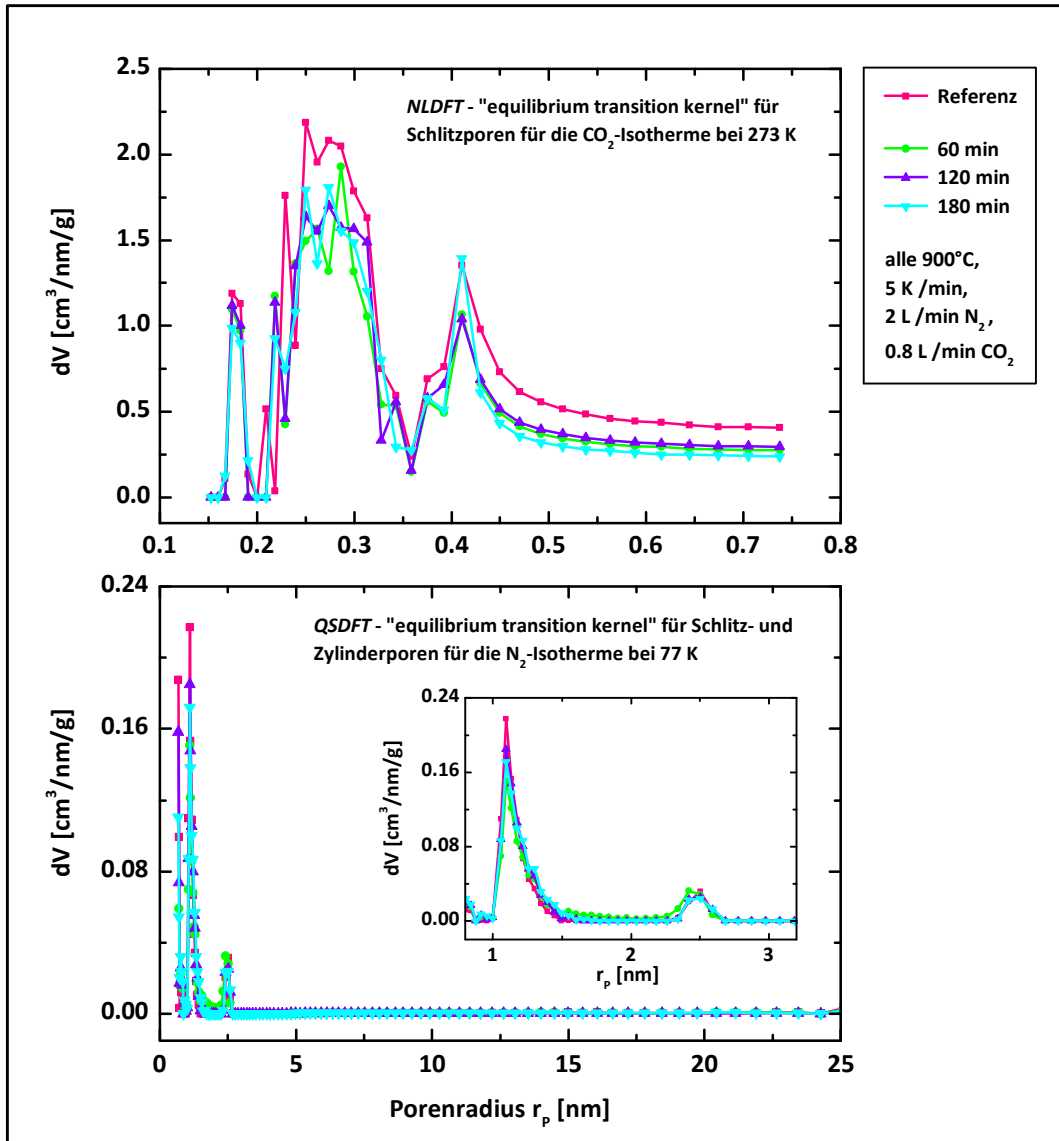


Abbildung 5.62: Die Porenradienverteilungen (differenzielles Volumen) der Mikro- (oben) und Mesoporen (unten) für den bereits chemisch mit Kaliumhydroxid und nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Petrolkoks in Abhängigkeit der Aktivierungszeit von 60, 120 und 180 min im Vergleich zum Referenzmaterial; Einschub: Porenradienverteilung im Bereich der kleinsten Mesoporen von 1 – 3 nm

Die elektrochemische Charakterisierung zur Bestimmung der Kapazitätswerte der Aktivkohlenstoffe ist in *Abbildung 5.63* aufgetragen. Die Darstellung der spezifischen Elektrodenkapazität über das Spannungsfenster von 0 – 3 V lässt erkennen, dass die nachträgliche physikalische Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid, des bereits chemisch mit Kaliumhydroxidpulver aktivierten Petrolkoks, die erreichbare Kapazität deutlich verringert. Das Referenzmaterial liegt mit einer Kapazität von 131 F/g über allen drei durchgeführten Aktivierungszeiten, deren Kapazitäten sich im Bereich von 102 – 107 F/g befinden, was einem Kapazitätsverlust von 20 % entspricht. Ergänzend sind die Kennwerte aus der elektrochemischen Vermessung in der *Tabelle 5.22* übersichtlich aufgeführt.

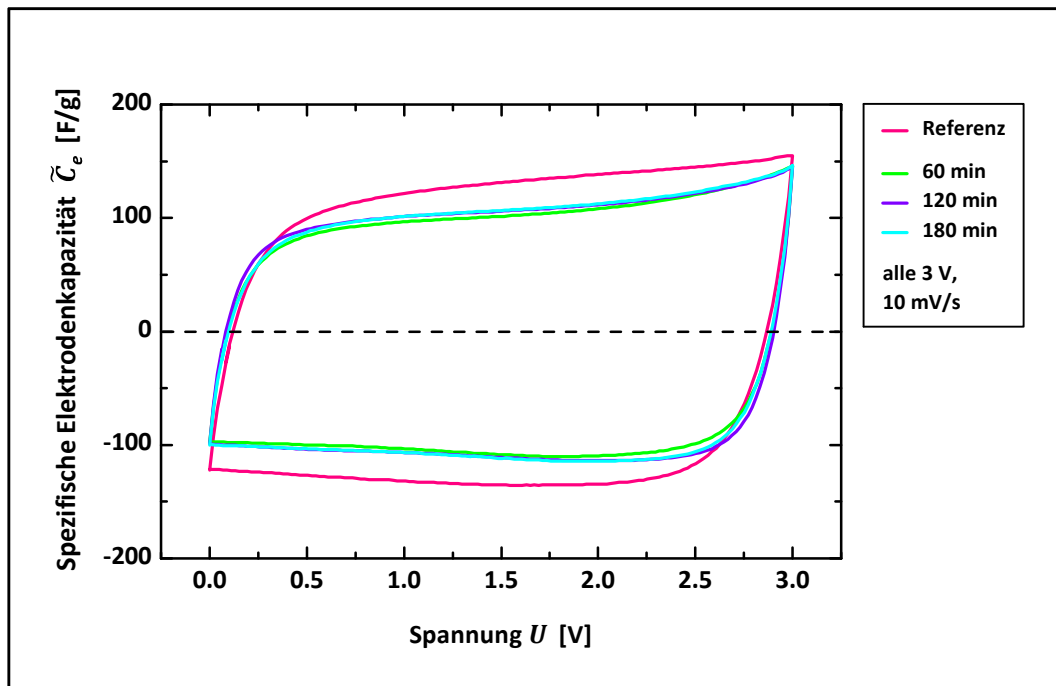


Abbildung 5.63: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V mit einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den bereits chemisch mit Kaliumhydroxid und nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Petrolkoks im Vergleich zum Referenzmaterial

Aktivierungszeit [min]	\tilde{C}_e [F/g]	ρ_{Pellet} [g/cm ³]	C_{vol} [F/cm ³]
Referenz	131	0.73	96
60	102	0.63	64
120	106	0.64	68
180	107	0.66	71

Tabelle 5.22: Die spezifischen Elektrodenkapazitätswerte und die aus der Pelletdichte berechnete volumetrische Elektrodenkapazität für den bereits chemisch mit Kaliumhydroxid und nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Petrolkoks im Vergleich zum Referenzmaterial

Alle Kennwerte aus der Gasadsorption und der zyklischen Voltammetrie zeigten bis hier einen negativen Effekt durch die Gasaktivierung, doch eine positive Auswirkung auf die Materialeigenschaften zeigt die Auftragung des Ragone-Diagramms in *Abbildung 5.64*. Erstaunlicherweise liegen hier in Bezug auf die Leistungs- und Energiewerte alle drei nachträglich aktivierten Aktivkohlenstoffe über den Werten des Referenzmaterials. Bei der mittleren Betriebszeit von 36 s für das Laden oder Entladen der Superkondensator-Zelle erreicht das Ausgangsmaterial

einen Leistungswert von 1300 W/kg bei einer speicherbaren Energie von 12 Wh/kg. Im Vergleich dazu erreicht ein für zwei Stunden zusätzlich mit Kohlenstoffdioxid aktiviertes Material bei der gleichen Lade- und Entladezeit eine Leistung von 1575 W/kg bei einer Energie von 14 Wh/kg. Dass heißt, durch diese Art der Aktivierung verringerte sich die BET-Oberfläche und dadurch folglich die spezifische Kapazität, aber in Hinblick auf die Leistungs- und Energiespeicherung haben sich die Eigenschaften des Kohlenstoffs geringfügig verbessert. Aufgrund der Gleichung (2.8) kann dieses Ergebnis nur aus einer höheren Elektrodenspannung resultieren.

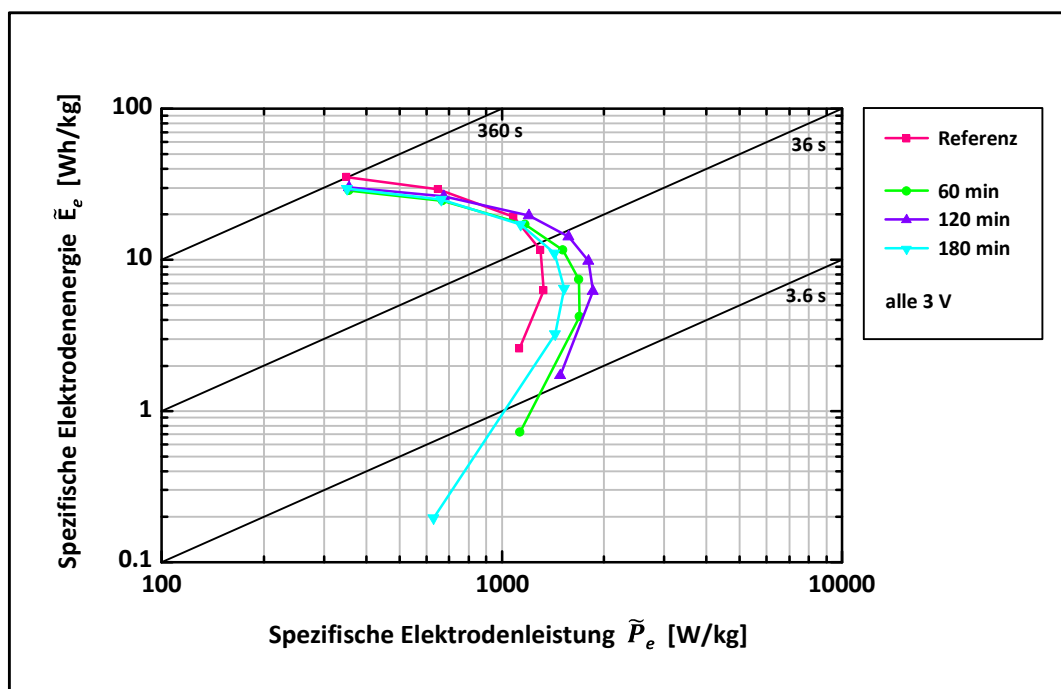


Abbildung 5.64: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung (Ragone-Diagramm) aus dem galvanostatischen Zyklisieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für den bereits chemisch mit Kaliumhydroxid und nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Petrolkoks im Vergleich zum Referenzmaterial

Die Auftragung der spezifischen Elektrodenkapazität über die Strombelastung (siehe Abbildung 5.65) zeigt zwar deutlich erneut die höchsten Kapazitätswerte für das Referenzmaterial, doch ein höheres Stabilitätsniveau der Kapazität bei hohen Strömen von bis zu 6000 mA/g liegt für das zweistündig aktivierte Aktivmaterial vor. Bei der Anfangs-Strombelastung von 420 mA/g besitzt das Ausgangsmaterial eine Kapazität von 131 F/g und fällt im Laufe der Zunahme des Stroms auf 92 F/g ab. Auch das für zwei Stunden aktivierte Material fällt exakt um 38 F/g von anfänglichen 106 F/g ab, aber die Steigung des abfallenden Kurvenverlaufs ist um 30 % geringer als die des Referenzmaterials, wodurch sich der Strombelastungsbereich bis an die 6000 mA/g ausdehnt.

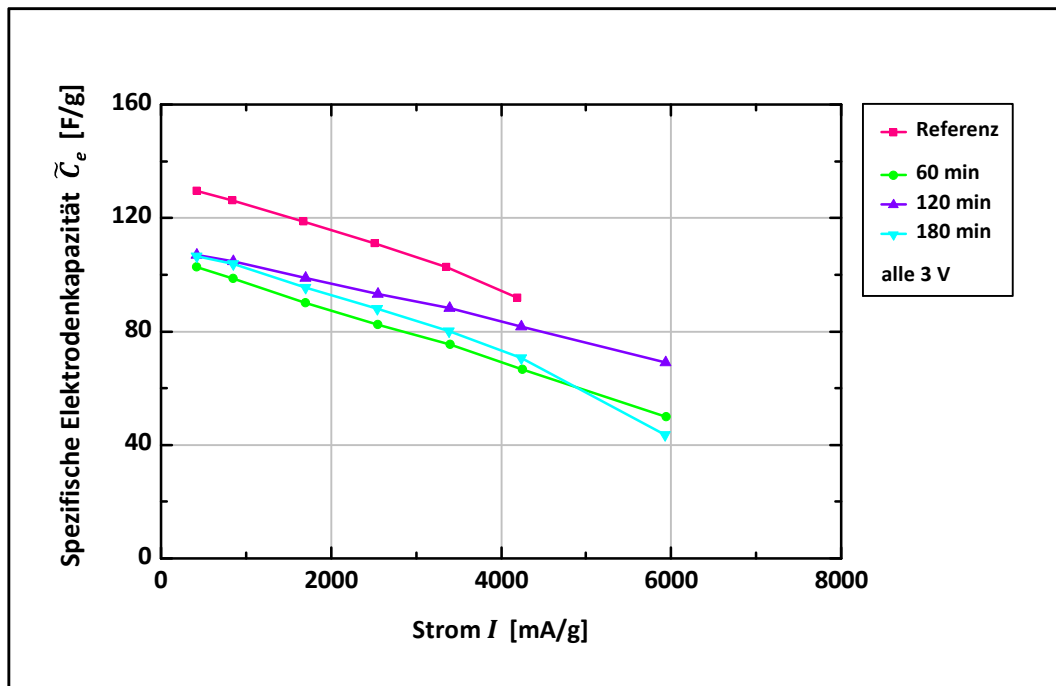


Abbildung 5.65: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung aus dem galvanostatischen Zyklisieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für den bereits chemisch mit Kaliumhydroxid und nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Petrolkoks im Vergleich zum Referenzmaterial

Zusammenfassend kann hier festgehalten werden, dass es bei einer entsprechenden Auswahl eines Aktivkohlenstoffmaterials auch hier erneut auf die spezifischen Einsatzkriterien ankommt. Ist eine hohe spezifische Kapazität höchste Priorität bei dem Materialeinsatz, so kommt eine zusätzliche Kohlenstoffdioxid-Aktivierung nicht in Frage und es sollte ein rein chemisch aktivierter Koks bevorzugt werden. Ist allerdings eine hohe Leistungs- und Energiespeicherung sowie eine höhere Kapazitätsstabilität erwünscht, in Addition mit akzeptablen Kapazitätsabstrichen, dann sollte die physikalische Nachaktivierung in Betracht gezogen werden, um die Materialeigenschaften dementsprechend einzustellen.

5.2.5 WÄSSRIGE ELEKTROLYTSYSTEME

Der chemisch mit Kaliumhydroxid-Pulver aktivierte Petrolkoks wurde neben der Vermessung in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN auch in drei unterschiedlich konzentrierten, wässrigen Elektrolyten untersucht. Dies waren eine 1-molare und 3.8-molare Schwefelsäure, sowie die 6-molare Kaliumhydroxid-Lösung. Bei der Schwefelsäure wurden zwei unterschiedliche Konzentrationen verwendet, zum einen 1 Mol pro Liter als häufig in der Literatur vorkommende Konzentration [78, 79] und zum anderen liegt das eigentliche Leitfähigkeitsmaximum der Schwefelsäure als Elektrolyt bei einer Konzentration von 3.8 Mol pro Liter (vgl. *Abbildung 4.14*). Für die bessere Vergleichbarkeit innerhalb eines Elektrolytsystems wurden zwei mit unterschiedlichen Massenverhältnissen aktivierte Aktivkohlenstoffe für die elektrochemische Charakterisierung ausgewählt. Dies waren ein im Verhältnis C : KOH = 1 : 3 [wt.] und C : KOH = 1 : 5 [wt.] aktivierter Pechkoks, deren Eigenschaften aus den Kapiteln 5.2.2 und 5.2.3 zu entnehmen sind. Diese beiden Aktivkohlenstoffe wurden in allen drei Elektrolyten vermessen, so dass zum einen die unterschiedlichen Materialien innerhalb eines Elektrolytsystems verglichen werden, aber auch zum anderen das gleiche Material in drei unterschiedlichen Elektrolyten vergleicht. Die *Abbildung 5.66* zeigt die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität über das Spannungsfenster von 0–0.8 V für die beiden Aktivkohlenstoffe in allen drei wässrigen Elektrolyten. Im sauren Medium unterscheiden sich die CV-Kurven nicht sonderlich stark und die beiden Materialien erreichen sowohl in der 1-molaren als auch in der 3.8-molaren Schwefelsäure einen Kapazitätswert von 215 F/g. Hingegen im basischen Medium der 6-molaren Kalilauge ist ein deutlicher Unterschied vom Kapazitätsniveau bei einem mittleren Spannungswert von 0.4 V zu erkennen. Beide Materialien erreichen hier einen Wert von 276 F/g. Dies entspricht 28 % mehr spezifischer Kapazität im basischen als im sauren Medium. Ein entscheidender Faktor bei dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten der Elektrolytionen ist in der Dissoziation begründet. Denn die saure Schwefelsäure dissoziiert in Wasser zu SO₄²⁻ und H₃O⁺ und die basische Kalilauge dissoziiert in Wasser zu K⁺ und OH⁻. Die beiden Ionen der Schwefelsäure besitzen jeweils eine höhere Anzahl an Atomen als die Ionen der Kalilauge, wodurch deren Ionendimensionen im Nanometerbereich bestimmt werden. Die Ausmaße des K⁺- und OH⁻-Ions sind folglich sehr viel geringer als die des SO₄²⁻- und H₃O⁺-Ions. Dadurch werden aus dem basischen Elektrolyt mehr Ionen in den Porenkanälen adsorbiert und eine höhere Kapazität wird generiert. Dies wird zudem begünstigt, dass das Leitfähigkeitsmaximum der Kalilauge bei einer 6-molaren Konzentration liegt und folglich auch noch mehr Ionen im Lösungsmittel für die Adsorption an den porösen Kohlenstoffelektroden vorhanden sind. Aufgrund dieser Eigenschaften ist in Wasser gelöstes Kaliumhydroxid als wässriger Elektrolyt für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren besser geeignet als die wässrige Schwefelsäure. Bei der genaueren Betrachtung der Kapazitätsverläufe fällt zusätzlich auf, dass innerhalb eines Elektrolytsystems das höher aktivierte Material eine stärkere Abweichung von dem rechteckigen Idealverlauf der Kurve aufweist, im Vergleich zu dem niedriger aktivierten Kohlenstoff. Folglich laufen verstärkt reversible Redox-Reaktionen bei der Verwendung des im Verhältnis C : KOH = 1 : 5 [wt.] aktivierten Kokes ab. Reversibel, da die Beiträge der Pseudokapazitäten von an die 380 F/g in

der Kalilauge sowohl beim Laden bei einer Spannung von 0.07 V, als auch beim Entladen bei einer Spannung von 0.73 V, auftreten. Diese erhöhte chemische Aktivität von Redox-Reaktionen bei dem stärker aktivierten Material ist dem höheren Anteil an Sauerstoffverbindungen zuzuschreiben und wird im nachstehenden Kapitel 5.2.9 der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie detaillierter erläutert.

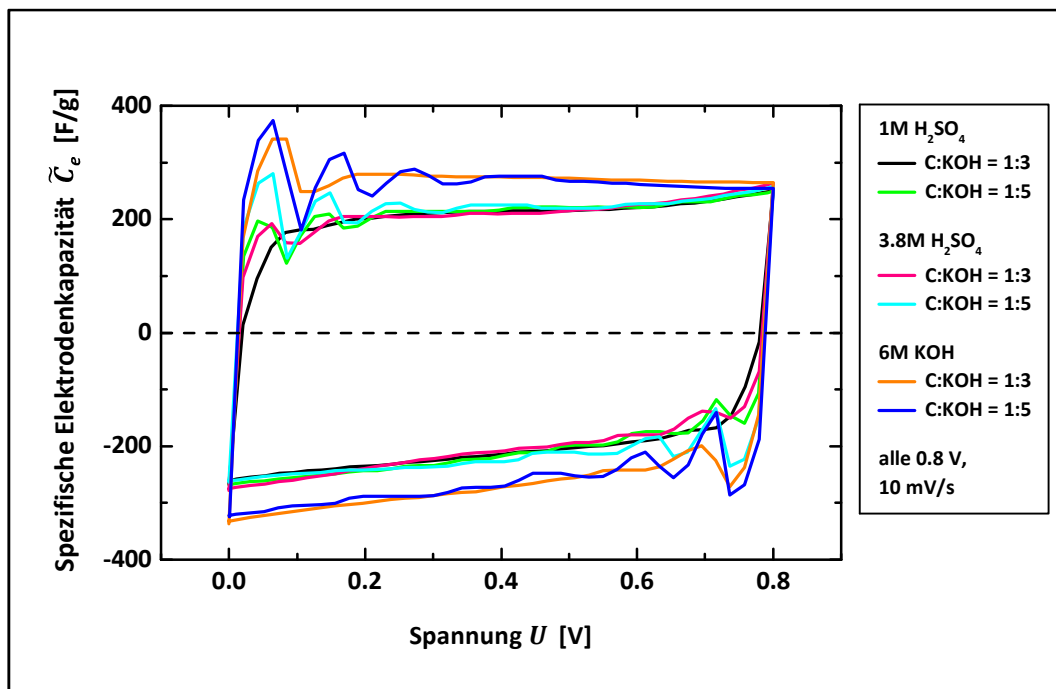


Abbildung 5.66: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie bis 0.8 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks in den drei wässrigen Elektrolyten 1M H_2SO_4 , 3.8M H_2SO_4 und 6M KOH

In wässrigen Elektrolytsystemen ist ebenfalls die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung, das *Ragone*-Diagramm, von großem Interesse. Für die maximale Spannung von 0.8 V sind die charakteristischen Kurvenverläufe für die beiden Aktivkohlenstoffe in allen drei Elektrolyten in der *Abbildung 5.67* dargestellt. Bei der schnellsten Lade- und Entladezeit von 3.6 s liegen die geringsten Leistungs- und Energiewerte für das im Verhältnis C : KOH = 1 : 3 [wt.] aktivierte Material vor. Dabei wird eine Leistung von 1500 W/kg bei einer Energie von nur 1.6 Wh/kg erreicht. Hingegen die höchsten Werte liegen für das hoch aktivierte Material im basischen Elektrolyt 6M KOH vor. Dieser Aktivkohlenstoff erzielte in diesem elektrochemischen System bei der schnellen Betriebszeit von 3.6 s eine Leistung von 3476 W/kg bei einer Energie von 3.2 Wh/kg. Betrachtet man jedes Elektrolytsystem einzeln, so ist ebenfalls erkennbar, dass jeweils das hoch aktivierte Material höhere Leistungs- und Energiewerte im jeweiligen System erreicht. Wäre beispielsweise die Anwendung des Doppelschichtkondensators auf einen bestimmten wässrigen Elektrolyt

angewiesen, so sollte ein hoch aktivierter Koks das Material der Wahl sein, um höchst mögliche Leistungen und Energien bereit zu stellen. Im Vergleich zum organischen Elektrolyt können im wässrigen Elektrolyt zwar höhere Leistungen erzielt werden, aber bei deutlich geringeren Energiewerten und auch die Arbeitsspannung ist auf unter 1.0 V begrenzt, aufgrund der Zersetzungsspannung für die Wassermoleküle.

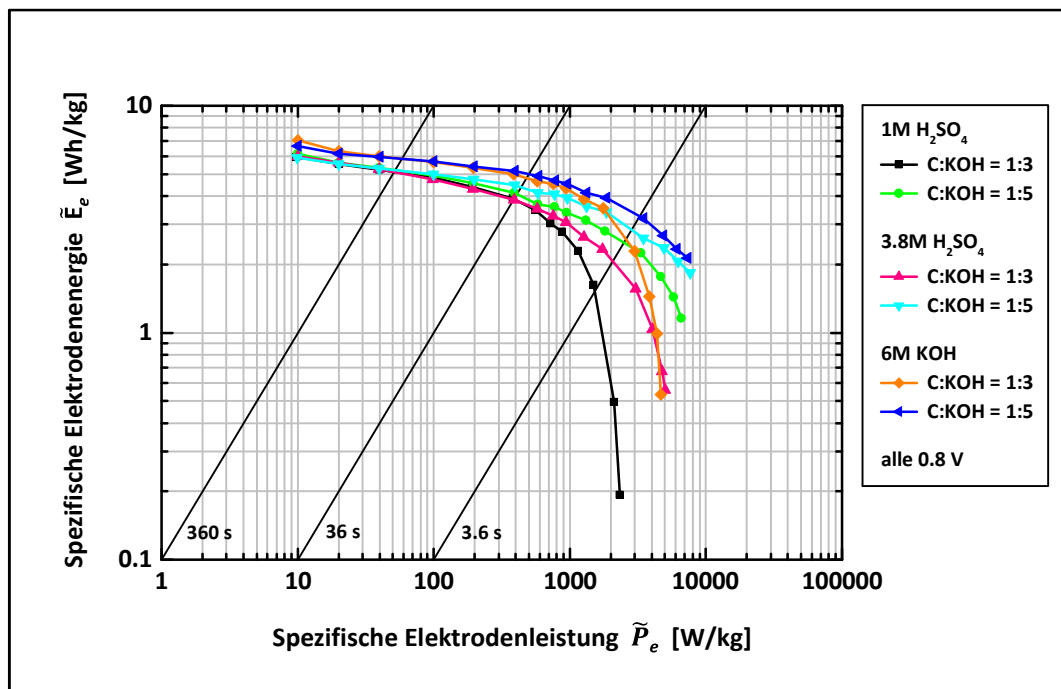


Abbildung 5.67: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung (Ragone-Diagramm) bei einer Spannung von 0.8 V für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks in den drei wässrigen Elektrolyten 1M H_2SO_4 , 3.8M H_2SO_4 und 6M KOH

Bei der Verwendung dieser Elektrolyte ist auch das Zehnfache der Strombelastung im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln möglich. In *Abbildung 5.68* sind die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenkapazität von den angelegten Strömen auf die beiden Materialien für alle drei Elektrolyte aufgetragen. Bei sehr geringen Strömen von unter 100 mA/g sind im basischen Elektrolyt der 6-molaren Kalilauge sehr hohe Kapazitätswerte von 318 F/g für die mit drei Gewichtsanteilen und 300 F/g für die mit fünf Gewichtsanteilen aktivierte Kohlenstoffelektrode gemessen worden. Das hoch aktivierte Material, das die höchsten Leistungs- und Energiewerte aufweist, zeigt auch bei einer Steigerung der Ströme bis auf über 40.000 mA/g die beste Kapazitätsstabilität. Ab einer Belastung von 20.000 mA/g bleibt der Wert nahezu konstant bei 180 F/g, wo bereits alle anderen Systeme oder Materialien einen weit geringeren Kapazitätswert von unter 160 F/g erreichen. Beispielsweise bei der 1-molaren Schwefelsäure und dem weniger aktivierten Kohlenstoff fallen die Werte bei diesen Strömen weit unter die 100 F/g, mit einem Wert von 60 F/g bei einem Strom von 25.500 mA/g. Dagegen erreicht das

hoch aktivierte Material im Elektrolyt 6M KOH bei dem gleichen Strom den dreifachen Kapazitätswert von 180 F/g. Wie bei dem *Ragone*-Diagramm ist auch hier auffällig, dass bei der Betrachtung jedes einzelnen Elektrolytsystems erneut immer das hoch aktivierte Material eine deutlich höhere Kapazitätsstabilität über den Bereich der hohen Strombelastungen zeigt, als das geringer aktivierte Material. Auch im Vergleich zum organischen Lösungsmittel offenbaren die wässrigen Systeme ein enormes Potenzial an Kapazität bei geringen Strombelastungen, was der exponentielle Anstieg bei den Werten unter 5000 mA/g verdeutlicht.

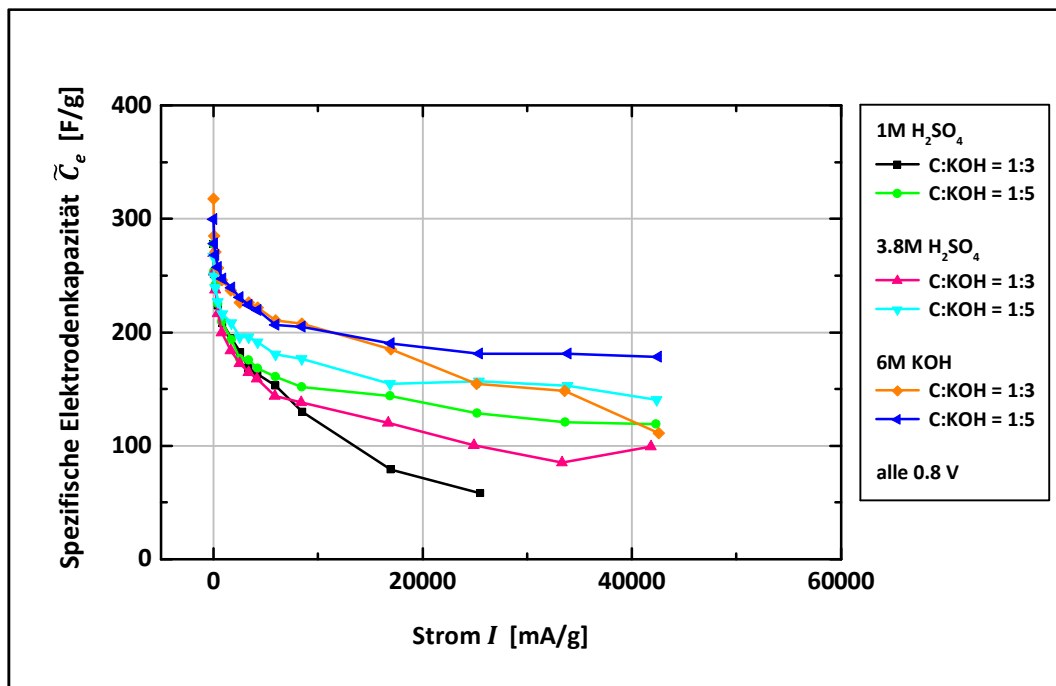


Abbildung 5.68: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung bei einer Spannung von 0.8 V für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks in den drei wässrigen Elektrolyten 1M H_2SO_4 , 3.8M H_2SO_4 und 6M KOH

Der chemisch sehr hoch aktivierte Petrolkoks zeigte nicht nur im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN hervorragende Eigenschaften für den Einsatz in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren, sondern vor allem auch im wässrigen, basischen Elektrolyt der 6-molaren Kalilauge. Spezifische Elektrodenkapazitätswerte von an die 300 F/g und Leistungswerte von an die 8000 W/kg sprechen für sich. Dieser Aktivkohlenstoff aus einem Koks scheint geradezu prädestiniert zu sein für Supercaps. Interessant ist auch die Abhängigkeit der spezifischen Kapazität im wässrigen Elektrolyt von der spezifischen Kapazität im organischen Elektrolyt. Diese Abhängigkeit wurde für alle drei verwendeten wässrigen Elektrolyte der Schwefelsäure und Kalilauge unabhängig vom Rohstoffmaterial in *Abbildung 5.69* aufgetragen. Die beiden unterschiedlichen, molaren Konzentrationen der Schwefelsäure zeigen eine lineare Abhängigkeit mit maximal 240 F/g, von der spezifischen Kapazität in 1M TEABF₄/AN mit

maximal 170 – 175 F/g. Mit geringen Abweichungen zeigt auch die 6-molare Kaliumhydroxid-lösung eine lineare Abhängigkeit der spezifischen Kapazität. Diese ist maximal, wenn auch die spezifische Kapazität in 1M TEABF₄/AN maximal ist. Jedoch erreicht der basische Elektrolyt im Vergleich zum sauren Elektrolyt nochmal 20 % mehr an Kapazität. Die beiden maximalen Kapazitäten mit 277 F/g zeigte der im Verhältnis mit drei und fünf Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids aktivierte Petrolkoks. Die höheren Kapazitätswerte im basischen Elektrolyt sind auf die Größe der dissoziierten Elektrolytionen zurückzuführen, denn diese sind bei der Kalilauge deutlich kleiner als bei der Schwefelsäure.

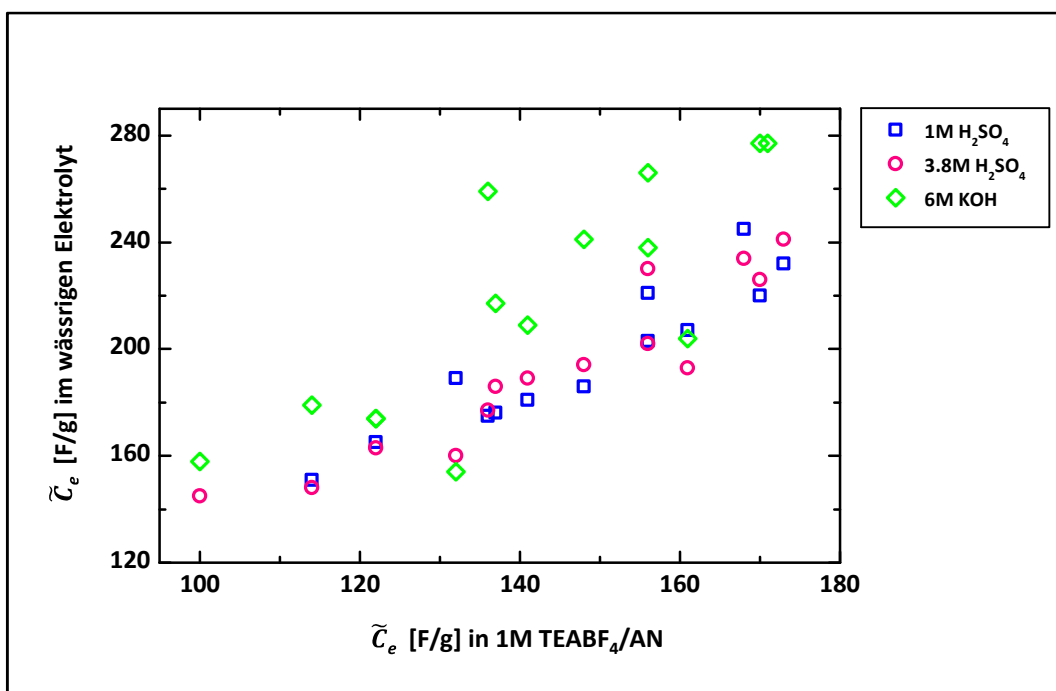


Abbildung 5.69: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität in den drei unterschiedlichen wässrigen Elektrolyten 1M H₂SO₄, 3.8M H₂SO₄ und 6M KOH von der spezifischen Elektrodenkapazität im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN, unabhängig vom verwendeten Rohstoff

5.2.6 CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE

Die Aktivkohlenstoffe des chemisch mit Kaliumhydroxidpulver aktivierten Petrolkokes wurden ebenfalls mit einer Quasi-Referenzelektrode aus Platindraht elektrochemisch im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN zwischen 0 – 3 V vermessen. Die zyklischen Voltammogramme für die negative Kathode und positive Anode sind für alle Aktivierungsstufen bis auf die dritte, bei der keine Messung vorlag und auch nicht wiederholbar war, in der *Abbildung 5.70* dargestellt. Alle zyklisierten Kohlenstoffe zeigen dabei keinerlei größere Elektronentransfer-Peaks bei dem Durchlaufen der Spannungswerte, bis auf leichte Oxidations-Peaks bei Erreichen der maximalen Spannung an der positiven Elektrode. Für den chemisch aktivierten Petrolkoks können damit irreversible Oxidationen oder Reduktionen mit einem übermäßigen pseudo-kapazitiven Beitrag im Spannungsfenster bis 3 V ausgeschlossen werden, was unter anderem ein Indiz für die Reinheit des Aktivkohlenstoffs sein kann. Beispielsweise ist bei der ersten Aktivierungsstufe das Spannungsfenster mit 1.60 V auf der Seite der negativen Elektrode größer als auf der Seite der positiven Elektrode mit 1.40 V. Bei diesem Material wird somit der Zellstrom von der Anode begrenzt, die damit auch den höheren spezifischen Kapazitätswert von 140 F/g durch die Adsorption der BF₄⁻-Ionen liefert. An der entgegengesetzt geladenen Elektrode erzielt die elektrostatische Anlagerung der TEA⁺-Ionen eine durchschnittliche Kapazität von 127 F/g. Obwohl die Einzel-Kapazitätswerte bereits sehr hoch sind, sind diese Werte der ersten Aktivierungsstufe die am geringsten detektierten an den Elektroden, im Vergleich zu allen nachfolgenden Aktivierungsverhältnissen. Auf der Seite der Kathode ist die stärkste Adsorption der TEA⁺-Ionen bei der fünften Aktivierungsstufe mit einem maximalen Kapazitätswert von 177 F/g zu beobachten und auf der Seite der Anode ist die stärkste Adsorption der BF₄⁻-Ionen ebenfalls bei der fünften Aktivierungsstufe mit einem maximalen Kapazitätswert von 167 F/g detektiert worden (vgl. *Tabelle 5.23*). Insgesamt aus der Zyklisierung des Gesamtsystems, für die positive und negative Elektrode, wurde der höchste Kapazitätswert für das mit fünf Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids aktivierte Kohlenstoffpulver berechnet, was den Maximalwert von 176 F/g ergibt. Die Staffelung der berechneten Elektrodenkapazitätswerte aus den Quasi-Referenzelektroden-Messungen fügen sich auch zu den Porositätseigenschaften der Versuchsreihe (vgl. *Tabelle 5.19*), denn das höchste Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* und *QSDFT* besitzt der Aktivkohlenstoff der fünften Aktivierungsstufe. Die gesamte Zyklisierung ergab die Maximalkapazität für den Aktivkohlenstoff mit nahezu gleichen prozentualen Anteilen an Mikro- und Mesoporen am Gesamtporenvolumen und die Zyklisierung der einzelnen Elektroden ergibt nun die Maximalkapazität für den Aktivkohlenstoff mit dem höchsten Gesamtporenvolumen. Bei diesem Aktivkohlenstoff sind die erreichten Elektrodenkapazitäten sowohl durch die Adsorption der TEA⁺-Ionen als auch der BF₄⁻-Ionen am höchsten. Interessant ist dabei auch, wie die Porenradienverteilungen (vgl. *Abbildung 5.55*) ergaben, dass die sechste Aktivierungsstufe mit dem höchsten Volumenanteil an Mesoporen von 71 % ebenfalls einen hohen Kapazitätswert auf Seiten der Kathode durch die Adsorption der TEA⁺-Ionen generiert. Das heißt, der höchste Mesoporenvolumenanteil fördert stark die Anlagerung der größeren Elektrolytionen, durch die größeren Volumenräume. Jedoch wird auch hier die Gesamtkapazität von der niedrig-kapazitiven Elektrode, der Anode, kontrolliert. Erstaunlicher-

weise bis auf die erste Aktivierungsstufe sind alle Elektrodenkapazitäten der Kathode höher als die der Anode. Dies war im Fall der Aktivkohlenstoffe aus der Braunalge exakt umgekehrt, denn die höheren Elektrodenkapazitäten konnten durch die Adsorption der BF_4^- -Ionen generiert werden.

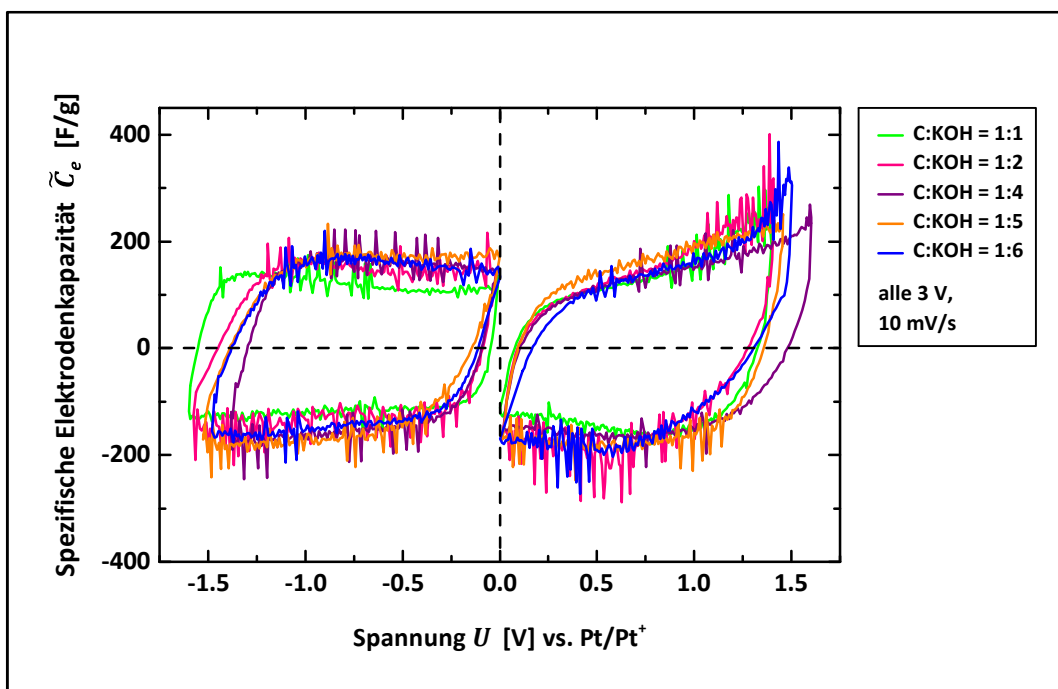


Abbildung 5.70: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) von 0 – 3 V und einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

KOH-Anteil [wt.]	\tilde{C}_{Zelle} (Zellmessung) [F/g]	\tilde{C}_e (Zellmessung) [F/g]	U^+ [V]	U^- [V]	\tilde{C}_e^+ [F/g]	\tilde{C}_e^- [F/g]
1	33	132	1.40	1.60	140	127
2	39	156	1.41	1.58	149	156
4	41	164	1.60	1.38	142	166
5	44	176	1.46	1.53	167	177
6	40	160	1.49	1.51	149	176

Tabelle 5.23: Spannungs- und spezifische Kapazitätswerte für die einzelnen Elektroden des mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks im Vergleich zu den ermittelten Werten aus der Messung des Gesamtsystems

Aus den unterschiedlichen Elektrodenkapazitäten der einzelnen Aktivmaterialien ergeben sich auch innerhalb der Versuchsreihe für den Petrolkoks verschiedene Energie- und Leistungsausbeuten. Aufgrund der direkten Proportionalität der Kapazität zur Energie und Leistung, ergeben sich unterschiedliche Abhängigkeiten im *Ragone*-Diagramm für Anode und Kathode. Für alle sechs Aktivierungsstufen sind die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung in der *Abbildung 5.71* aufgetragen. Auf Seiten der Anode, an der die Adsorption der BF_4^- -Ionen stattfindet, erreicht der Aktivkohlenstoff der zweiten Aktivierungsstufe die höchsten Energiewerte, im Vergleich zu allen anderen Aktivierungsstufen. Bei der geringsten Strombelastung konnte eine spezifische Elektrodenenergie von über 40 Wh/kg bei einer spezifischen Elektrodenleistung von an die 350 W/kg generiert werden und mit zunehmender Erhöhung des Stroms nimmt auch die Leistung auf Werte von über 2000 W/kg zu, jedoch fallen die Energiewerte auf unter 3 Wh/kg ab. Aus der Charakterisierung mittels Physisorption ging hervor, dass dieser Aktivkohlenstoff zu 89 % mikroporös ist (vgl. *Tabelle 5.19*), wodurch die Adsorption der kleineren BF_4^- -Ionen, in Bezug auf die erreichten Energie- und Leistungswerte, mit am besten begünstigt wird. Alle höheren Massenverhältnisse der chemischen Aktivierung liegen mit ihren spezifischen Elektrodenenergiewerten unterhalb von 40 Wh/kg und mit ihren spezifischen Elektrodenleistungen unterhalb von 2000 W/kg. Dagegen auf Seiten der Kathode, an der die Adsorption der TEA^+ -Ionen stattfindet, erreichte das beste Material der Anode die geringsten Energie- und Leistungswerte. Dies lässt vermuten, dass die hohe Mikroporosität der Probe schwer zugänglich ist, für die im solvatisierten Ausmaß größeren Elektrolytkationen, und sich diese sogar gegenseitig beim Vordringen in den engen Porenkanälen behindern oder sogar Porenzugänge regelrecht blockiert werden. Dagegen scheint ein poröses Pulver mit einem dreimal höheren Mesoporenvolumen die beste Porosität aufzuweisen, um an der Kathode sowohl die höchsten spezifischen Elektrodenenergien, als auch Leistungen, zu erzielen. Bei der geringsten Strombelastung und einer Betriebszeit von über 360 s, liegt die spezifische Elektrodenenergie bei über 80 Wh/kg und die spezifische Elektrodenleistung bei über 600 W/kg. Durch Erhöhung des Stroms steigt die Leistung stark auf über 3000 W/kg an, bei gleichzeitig abfallender Energie auf unter 2 Wh/kg. Beispielsweise bei einer mittleren Betriebszeit von 36 s liegt der spezifische Energiewert für das schlechteste Material bei 10 Wh/kg, für das beste Material bei 28 Wh/kg und für alle übrigen vier Aktivkohlenstoffe im Bereich von 15 Wh/kg. Für die wichtigeren Leistungswerte sieht die Staffelung ähnlich aus, das schlechteste Material erreicht bei dieser Zeit einen Wert von 1000 W/kg, das beste Material an die 2800 W/kg und alle Übrigen liegen im mittleren Bereich von an die 1800 – 1900 W/kg. Folglich zeigen auch die Aktivkohlenstoffe aus dem Petrolkoks, dass jeweils unterschiedliche Aktivierungsstufen die höchsten spezifischen Energien und Leistungen an der Anode, durch die Adsorption der Anionen, oder an der Kathode, durch die Adsorption der Kationen, generieren.

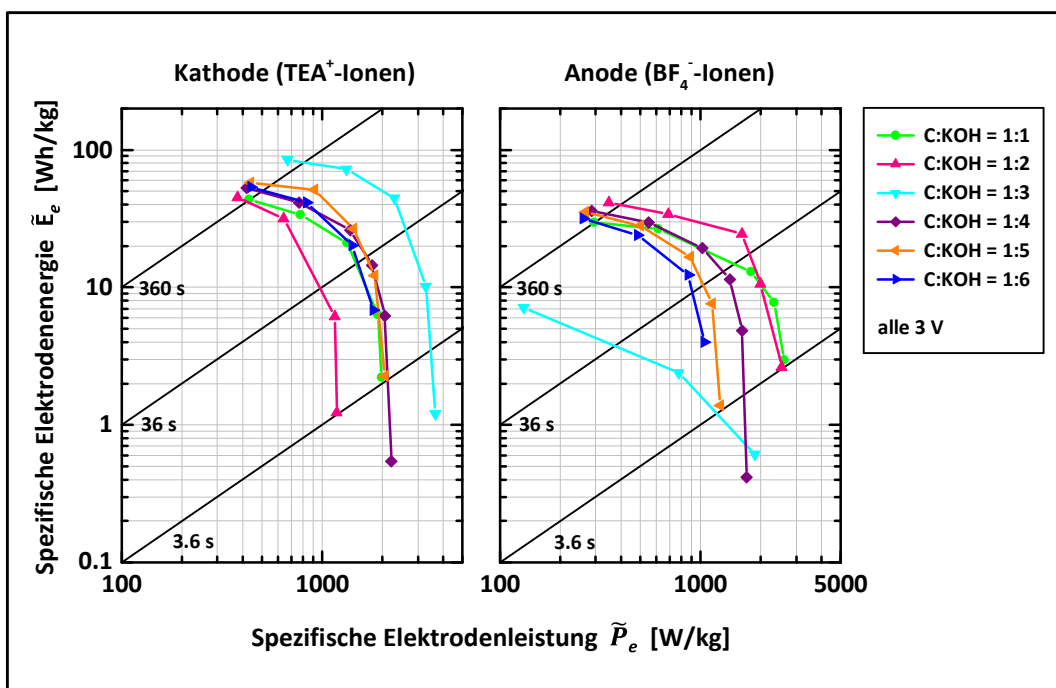


Abbildung 5.71: Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung in getrennter Auftragung für die Anode und Kathode aus dem galvanostatischen Zyklisieren mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) bis 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

Neben der reinen Aktivierung mit Kaliumhydroxid wurde ein bereits chemisch aktivierter Petrolkoks noch zusätzlich physikalisch mit Kohlenstoffdioxid aktiviert. Aus dem Kapitel 5.2.4 geht hervor, dass diese Art der Zusatzaktivierung weniger sinnvoll ist, doch durchaus interessant kann die getrennte Betrachtung der anodischen und kathodischen Adsorption sein. Hierfür wurde das Referenzmaterial und die für 60 und 180 min aktivierten Aktivkohlenstoffe mit der Quasi-Referenzelektrode im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN bis zu einer Spannung von 3.0 V vermessen, was in *Abbildung 5.72* dargestellt ist. Auffällig ist dabei die eindeutige Änderung der spezifischen Elektrodenkapazität von beiden aktivierten Materialien, im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Bei der kürzeren Zeit von einer Stunde verringert sich diese um 22 %, um dann bei der dreistündigen Aktivierung wieder leicht anzusteigen, was einem Verlust von 16 % im Vergleich zum Referenzmaterial entspricht. Allerdings besitzt das Referenzmaterial einen pseudo-kapazitiven Beitrag einer irreversiblen Oxidation an der Anode. Für alle drei Aktivkohlenstoffe ist das Spannungsfenster auf Seiten der negativen Elektrode mit einem Wert von über 1.60 V größer, als auf Seiten der positiven Elektrode mit um die 1.37 V. Die Spannungswerte und damit die horizontale Ausdehnung der Spannungsfenster ändert sich durch die Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid nur ganz minimal um 0.01 – 0.02 V (vgl. *Tabelle 5.24*). Die höheren Kapazitätswerte werden durch die Adsorption der BF₄⁻-Ionen an der Anode generiert, jedoch wird der Strom der Zellen durch die kapazitiv niedrigere Kathode und damit durch die TEA⁺-Ionen limitiert. Zudem weisen die CV-Kurven der positiven Elektrode eine leichte „Schmetterlingsflügelform“ auf, wodurch die Adsorption der BF₄⁻-Ionen mit

höherer Spannung zunimmt und dadurch mehr Kapazität generiert wird. Die erhöhten Spannungswerte ermöglichen ein sehr weites Vordringen der kleinen Elektrolytionen in das Porennetzwerk. Im Vergleich dazu, ähneln die Kurvenverläufe der negativen Elektrode eher einer rechteckigen Form, was dem reinen kapazitiven Verhalten einer Doppelschicht entspricht. Die Auswertung der Porenradienverteilungen der zusätzlich aktivierten Materialien (vgl. *Abbildung 5.62*) ergab keine großen Veränderungen im Mikro- und Mesoporenbereich, wodurch sich die Kapazitätswerte an den einzelnen Elektroden ebenfalls nicht stark verändern. Lediglich kann noch eine verringerte Leitfähigkeit des zusätzlich aktivierten Kohlenstoffs ein Grund sein, für die geringeren Kapazitätswerte im Vergleich zum Referenzmaterial. Denn eine schlechtere Ladungsverteilung im Kohlenstoff hat eine geringere Adsorptionsmenge der Ionen an der hochporösen Oberfläche zur Folge, wodurch nur eine dementsprechende Kapazität generiert werden kann. Einerseits wird der höchste Elektrodenkapazitätswert des Referenzmaterials durch eine irreversible Oxidation beeinflusst, aber andererseits ist es ebenfalls möglich, dass sich die Kohlenstoffeigenschaften, insbesondere die Bulk-Leitfähigkeit, durch eine physikalische Aktivierung, nach einer bereits durchgeführten chemischen Aktivierung, verschlechtern. Folglich konnte durch die getrennte Betrachtung des elektrochemischen Verhaltens von Anode und Kathode der pseudo-kapazitive Beitrag identifiziert und die deutliche Absenkung der Elektrodenkapazitäten durch die Begasung mit Kohlenstoffdioxid erklärt werden. Dies wäre allein anhand der elektrochemischen Charakterisierung der gesamten Testzelle, sowie aus den Physisorptionseigenschaften des Aktivkohlenstoffs, nicht hervor gegangen.

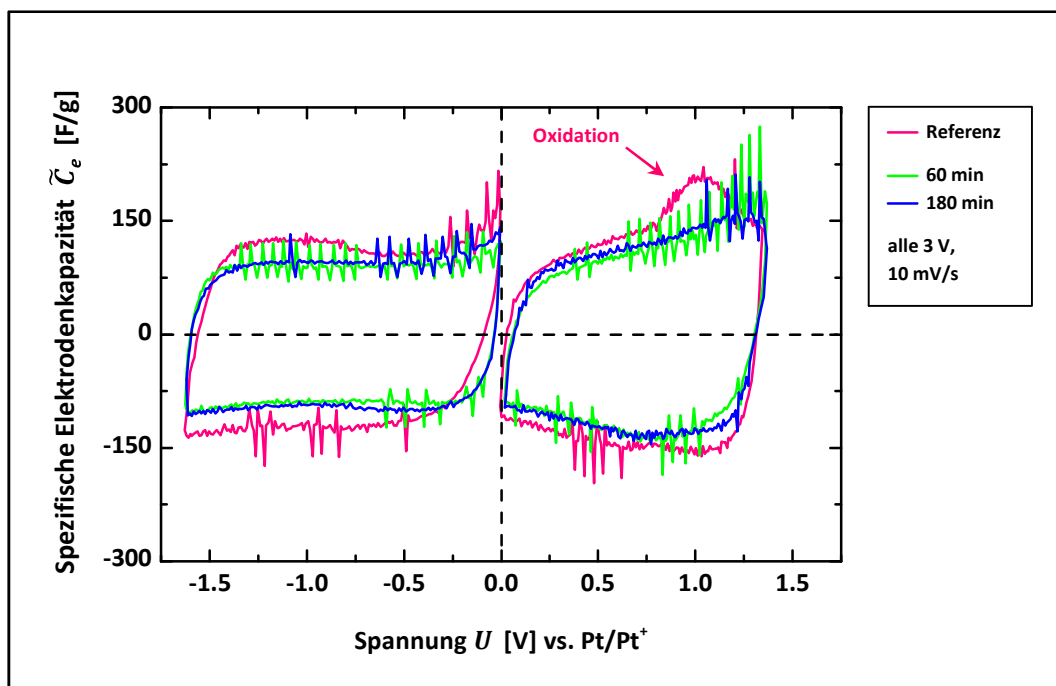


Abbildung 5.72: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die positive Anode und die negative Kathode aus der zyklischen Voltammetrie mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) von 0 – 3 V und einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den bereits mit Kaliumhydroxid und nachträglich bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Petrolkoks

Aktivierungszeit [min]	\tilde{C}_{Zelle} (Zellmessung) [F/g]	\tilde{C}_e (Zellmessung) [F/g]	U^+ [V]	U^- [V]	\tilde{C}_e^+ [F/g]	\tilde{C}_e^- [F/g]
Referenz	33	130	1.35	1.63	136	122
60	26	102	1.37	1.62	115	89
180	27	109	1.37	1.62	115	93

Tabelle 5.24: Spannungs- und spezifische Kapazitätswerte für die einzelnen Elektroden des bereits mit Kaliumhydroxid und nachträglich mit Kohlenstoffdioxid aktivierten Petrolkokes im Vergleich zu den ermittelten Werten aus der Messung des Gesamtsystems

Für den aktivierten Petrolkoks zeigten die Messungen mit Quasi-Referenzelektrode zusätzlich neue Informationen über den Prozess der Kapazitätsgenerierung, die aus der zyklischen Voltammetrie der gesamten Messzelle nicht hervorgingen. Die höchsten Gesamtkapazitäten werden dabei von den Aktivkohlenstoffen erreicht, bei denen der Stromfluss von der Kathode kontrolliert wird und gleichzeitig sehr hohe Werte für die Adsorption der BF_4^- -Ionen vorliegen.

5.2.7 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Die durch Kaliumhydroxid-Aktivierung hergestellten, nanoporösen Kohlenstoffe aus dem Petrolkoks wurden in den Testzellen für die elektrochemische Charakterisierung mit einem definierten Anpressdruck in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN durch die Impedanzspektroskopie charakterisiert. Die direkten Messwerte des Real- und Imaginärteils der komplexen Impedanz im Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz und einer neutralen Vorspannung von 0 V, wurden für alle sechs durchgeführten Aktivierungsstufen in Form des *Nyquist*-Plots in der *Abbildung 5.73* aufgetragen. Alle sechs Materialien zeigen das typisch kapazitive Verhalten von hochporösen Elektroden, wobei die dritte Aktivierungsstufe im Niederfrequenzbereich der Doppelschichtbildung die stärkste Winkelabweichung von einem rein kapazitiven Verhalten eines idealen Kondensators (vertikale Linie) zeigt. Die Aktivkohlenstoffelektroden konnten in diesem Fall nur in geringem Maße eine Doppelschicht an der Oberfläche aufbauen, woraus ein niedriger Kapazitätswert resultiert. Da allerdings bei der elektrochemischen Charakterisierung mittels zyklischer Voltammetrie ein sehr hoher Kapazitätswert von 170 F/g bei dieser Aktivierungsstufe erreicht wurde, ist die Ursache der verfälschten Messung sehr wahrscheinlich im Aufbau der Messzelle zu suchen. Der Einschub der *Abbildung 5.73* zeigt als Ausschnitt den Hochfrequenzbereich von 1 – 100 kHz, wobei die Symbole den Messdaten und die Linien dem geometrischen Halbkreis-Fit entsprechen. Die erste Aktivierungsstufe zeigt als einziges Material keinen deutlich ausgeprägten Verlauf auf einer Kreislinie, wie alle übrigen Aktivkohlenstoffe, sondern der flache Übergang in den 45°-Winkelbereich deutet auf einfach zugängliche Poren nach *KEISER et al.* [292] hin. Im Verlauf der immer höheren Aktivierungsstufen ist dies gleichzusetzen mit der Bildung eines immer verzweigteren Porennetzwerkes innerhalb eines Kohlenstoffpartikels. Dadurch zeigt auch die Impedanzspektroskopie bei der Aktivierung im gleichen Massenverhältnis von Kohlenstoff zu Kaliumhydroxid noch eine einfache Zugänglichkeit zur inneren Oberfläche, die von Erhöhung zu Erhöhung des Kaliumhydroxid-Anteils abnimmt und sich die poröse Matrix des Bulkmaterials bis in die letzten Winkel der Porenkanäle als immer schwieriger zugänglich darstellt. Die geometrische Anpassung der Messdaten durch die Halbkreislinie zeigt bei allen Materialien eine Verbreiterung nach *COLE-COLE*, die für die zweite Aktivierungsstufe am stärksten ausgeprägt ist und die Anpassung zeigt auch bei den Aktivierungsstufen eins, zwei und sechs einen deutlich größeren Radius des Kreis-Fits, als bei den Stufen drei, vier und fünf. Diese Gegebenheit macht sich deutlich im Wert für den *Faraday*'schen Widerstand bemerkbar, der folglich höher ausfällt, wenn der Kreisradius größer ist. Der Übergangswiderstand der Elektronen vom Metall ins Kohlenstoffmaterial ist beispielsweise bei der dritten Aktivierungsstufe nur noch halb so groß, wie bei der ersten (vgl. *Tabelle 5.25*). Dagegen liegt der R_{ESR} für die ersten fünf Massenverhältnisse von Kohlenstoff zu Kaliumhydroxid um den Wert von 0.7 Ω und nur bei der Verwendung von sechs Massenanteilen des Kaliumhydroxidpulvers kann ein deutlicher Anstieg auf 0.94 Ω verzeichnet werden. Da bei diesem hochporösen Kohlenstoff auch der Übergangswiderstand steigt, kann davon ausgegangen werden, dass sich ab solch einer hohen Aktivierung die Materialeigenschaften wieder verschlechtern.

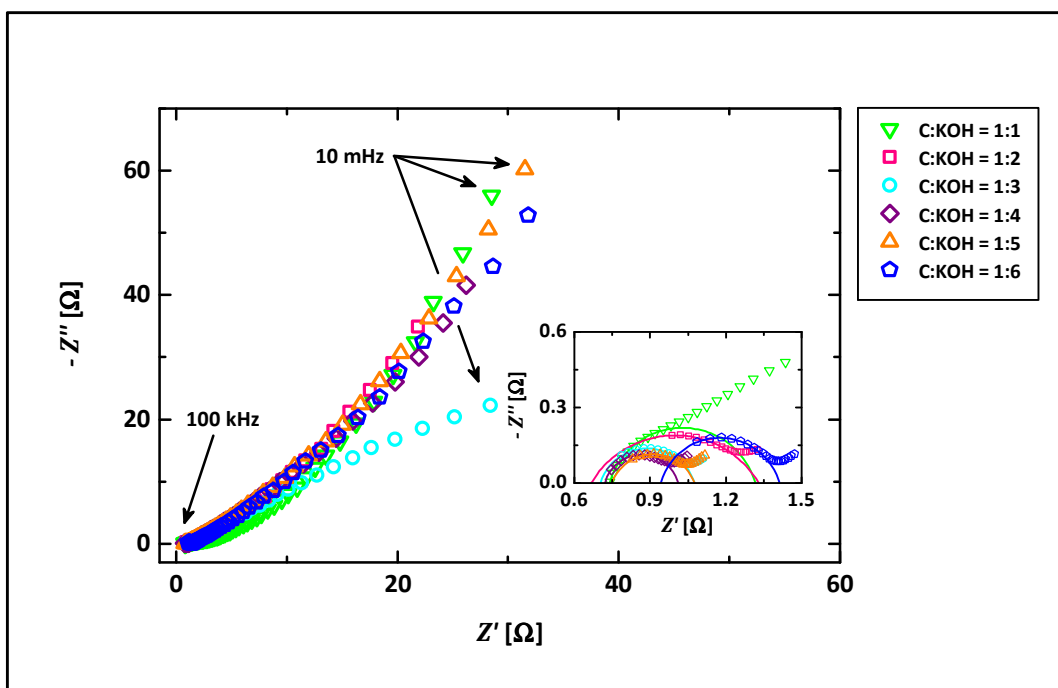


Abbildung 5.73: Nyquist-Plot im gesamten Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz bei einer neutralen Vorspannung von 0 V in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks; Einschub: Frequenzbereich 1 – 100 kHz, die Symbole entsprechen den Messdaten und die Linien einem Halbkreis-Fit

C : KOH [wt.]	$R_{ESR} (R_{Bulk})$ [Ω]	$R_F (R_{RC1})$ [Ω]
1 : 1	0.74	0.58
1 : 2	0.67	0.66
1 : 3	0.70	0.37
1 : 4	0.72	0.29
1 : 5	0.75	0.33
1 : 6	0.94	0.47

Tabelle 5.25: Die aus den Halbkreis-Fits ermittelten Werte für den äquivalenten Serienwiderstand R_{ESR} (bzw. R_{Bulk}) und den Faraday'schen Widerstand R_F (bzw. R_{RC1}) für den chemisch mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

Für die Aktivierungsreihe des Petrolkoks sind die Abhängigkeiten für die dielektrische Konstante ϵ' , den dielektrischen Verlust ϵ'' und die Leitfähigkeit σ' über die Frequenzdekaden von 10 mHz – 100 kHz in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN bei Raumtemperatur in der *Abbildung 5.74* aufgetragen. Dabei entsprechen die Symbole den umgerechneten, geo-

metrieunabhängigen Daten und die Linien den gefitteten Verläufen aus dem angewendeten Ersatzschaltbild mit zwei verteilten RC -Gliedern (vgl. Kapitel 4.6.4). Bei der dielektrischen Konstante ε' zeigen alle Aktivkohlenstoffe im Frequenzbereich von $10^3 - 10^5$ Hz das obere Niveau einer Orientierungspolarisation und im Anschluss daran eine stark nach *COLE-COLE* verbreiterte Grenzflächenpolarisation mit dem eigentlichen Wendepunkt der Relaxationsstufe bei einer Frequenz zwischen $10^2 - 10^3$ Hz. Die bei den hohen Frequenzen nur teilweise sichtbare Relaxationsstufe kann als Wanderung der Elektrolytionen im Lösungsmittel Acetonitril und als Auftreffen von ihnen an der hochporösen Kohlenstoffelektrodenoberfläche gedeutet werden. Dagegen die vollständig sichtbare, verbreiterte Relaxationsstufe der dielektrischen Konstante ε' zwischen $10^{-1} - 10^4$ Hz entspricht der Diffusion der Elektrolytionen hinein in das Porennetzwerk, das im Ersatzschaltbild durch das zweite verteilte RC -Glied simuliert wird. Da bereits die Kurvenverläufe der dielektrischen Konstante ε' stark verbreitert sind, ist auch innerhalb des dielektrischen Verlustes ε'' bei der Frequenz des Wendepunktes in ε' kein eindeutiges Maximum für die unterschiedlichen Elektrodenaktivkohlenstoffe erkennbar, sondern nach *COLE-COLE* mit dem Parameter α verbreitert. Der obere Einschub der *Abbildung 5.74* zeigt zusätzlich vergrößert den Frequenzbereich zwischen $0.1 - 1$ Hz für die dielektrische Konstante ε' . Dabei gibt die Bezifferung den Massenanteil des bei der Aktivierung verwendeten Kaliumhydroxids an, um die genaue Aufeinanderfolge der Werte besser identifizieren zu können. Die höchste kolossale Dielektrizitätskonstante mit einem Wert von an die 10^{11} bei 0.1 Hz erreichte das mit vier Anteilen aktivierte Material gefolgt von den Aktivierungsstufen drei, sechs, zwei, fünf und eins. Neben ε' und ε'' ist auch die Leitfähigkeit σ' in der Einheit [S/cm] für alle sechs Aktivmaterialien aufgetragen, die zwischen der Frequenz von $10^4 - 10^5$ Hz eine kleine Stufe zu geringeren Werten zeigt, dann zwischen $10^2 - 10^4$ Hz in ein Leitfähigkeitsplateau mündet, um letztendlich ein finales Blocking, einen starken Leitfähigkeitsabfall für Frequenzen $< 10^2$ Hz zu erfahren. Die gegenseitige Behinderung der Elektrolytionen in den Sackgassen der Porenkanäle setzt ab einer Frequenz von 100 Hz ein, was zum Effekt der blockierten Elektrode führt. Dadurch sinkt die Leitfähigkeit um einen Faktor zehn ab, da das Leitfähigkeitsplateau anfänglich Werte von an die 100 mS/cm bei 10^3 Hz aufweist, um letztendlich unter 1 Hz nur noch an die 10 mS/cm zu erreichen. Der untere Einschub der *Abbildung 5.74* stellt vergrößert die Leitfähigkeitsverläufe der sechs Aktivierungsstufen zwischen den Frequenzdekaden von $10^3 - 10^5$ Hz dar. Dabei liegt die Leitfähigkeit des im Massenverhältnis $C : KOH = 1 : 4$ aktivierten Kohlenstoffpulvers weit über allen anderen Aktivierungsstufen mit der Reihenfolge einer abnehmenden Leitfähigkeit für die Massenanteile des Kaliumhydroxids von drei, fünf, sechs, zwei und eins. Diese Aufeinanderfolge ändert sich geringfügig mit sinkender Frequenz, denn beispielsweise verlaufen die Kurven der Materialien der vierten und dritten Stufe bei 1 Hz bezüglich ihrer Leitfähigkeit nahezu identisch und unterhalb liegen die übrigen Aktivierungsstufen in der Reihenfolge des Massenanteils von sechs, zwei, fünf und eins. Da das kapazitive Verhalten im Niederfrequenzbereich angesiedelt ist, stimmt dies auch sehr gut mit den spezifischen Kapazitätswerten aus der zyklischen Voltammetrie überein, bei der das Aktivkohlenstoffmaterial der vierten Aktivierungsstufe mit Abstand den höchsten Wert von 175 F/g erreichte (vgl. *Tabelle 5.20*).

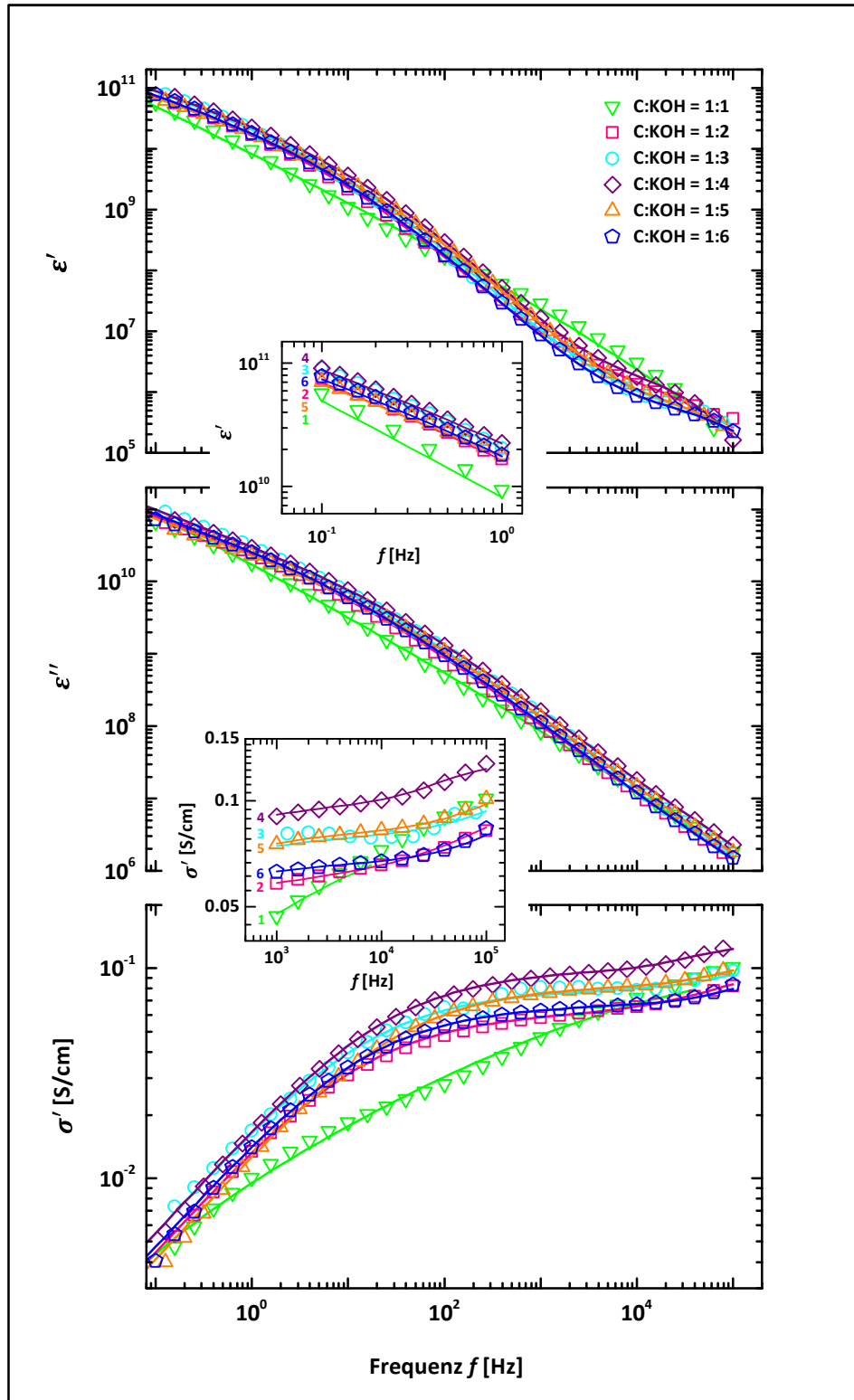


Abbildung 5.74: Die frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' , der dielektrische Verlust ϵ'' und die Leitfähigkeit σ' für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks im Elektrolyt 1M TEABF₄/AN; die Symbole entsprechen den Datenpunkten und die Linien den Fits; Einschübe: Abhängigkeiten von ϵ' bei Frequenzen von 0.1 – 1 Hz und der Leitfähigkeit σ' bei Frequenzen von 1 - 100 kHz, die Bezifferung gibt den Massenanteil des Kaliumhydroxids an

Für die Versuchsreihe des Petrolkokes wurde aus den jeweils bestimmten Fitparametern der Fitfunktion für jedes Aktivkohlenstoffmaterial die Kapazität des zweiten RC -Gliedes berechnet. Für alle sechs aktivierten Kohlenstoffe sind die Kurvenverläufe der Kapazitätswerte in Abhängigkeit der BET -Oberfläche aus der Impedanzspektroskopie und der zyklischen Voltammetrie in der *Abbildung 5.75* aufgetragen. Die zusätzliche Bezifferung gibt den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an. Dabei zeigt die zyklische Voltammetrie bis zur vierten Aktivierungsstufe eine kontinuierliche Zunahme der spezifischen Elektrodenkapazität mit steigender BET -Oberfläche.

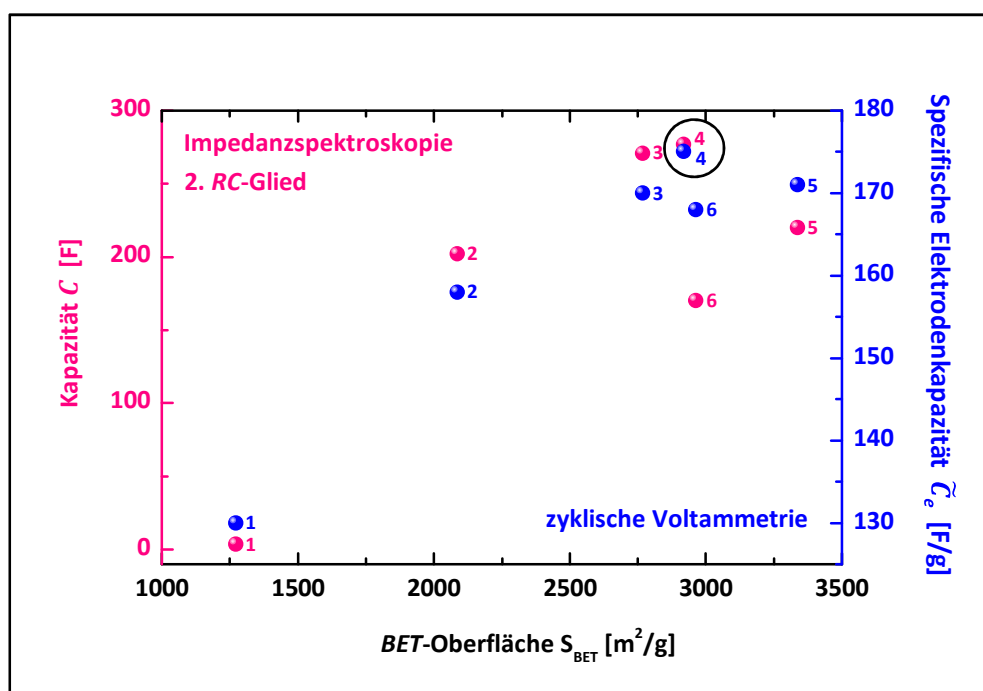


Abbildung 5.75: Vergleich des Verlaufs der Kapazitätswerte in Abhängigkeit der BET -Oberfläche aus dem Messdatenfit der Impedanzspektroskopie für das 2. RC -Glied und der zyklischen Voltammetrie für den chemisch mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks im organischen Elektrolyt $1M TEABF_4/AN$; die Bezifferung gibt den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an und der Kreis markiert die höchsten Kapazitätswerte

Bei nochmaliger Erhöhung des Anteils der Aktivierungssubstanz erhöht sich erneut die Oberfläche, jedoch bricht die Kapazität leicht ein und bei der höchsten Aktivierungsstufe bricht sowohl die Oberfläche, als auch die spezifische Elektrodenkapazität ein. Absolut identisch bis zur fünften Aktivierungsstufe zeigen sich die berechneten Kapazitätswerte aus der Impedanzspektroskopie, denn auch hier steigen die Werte kontinuierlich bis zur vierten Aktivierungsstufe an und brechen in der fünften wieder leicht ein. Lediglich in der sechsten Aktivierungsstufe ist eine Abweichung zwischen den beiden Methoden erkennbar, wo die zyklische Voltammetrie den Kapazitätswert unter dem Wert der dritten Aktivierungsstufe zeigt, liegt dieser aus der impedanzspektroskopischen Bestimmung unter dem Wert der zweiten Aktivie-

rungsstufe. Jedoch die wichtigste Aussage aus der graphischen Auftragung ist erneut für beiden Methoden identisch: das im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 4 aktivierte Aktivkohlenstoffmaterial aus dem Petrolkoks erreichte jeweils für beide Messverfahren den höchsten Kapazitätswert innerhalb der Versuchsreihe. Die Wechselstrommessung bestätigt auch hier die Ergebnisse aus der quasistationären Messmethode.

5.2.8 HOCHTEMPERATURVERHALTEN

Zur Untersuchung des Graphitierungsverhaltens des Petrolkoks, wurde auch dieser verschiedenen Hochtemperaturbehandlungen unterzogen. Dazu wurde der Koks im Ausgangszustand bei 1500°C und 2900°C karbonisiert. Die dazugehörigen Kurvenverläufe aus der Röntgenbeugung im Vergleich zum Ausgangsrohstoff sind in der *Abbildung 5.76* aufgetragen. Der Beugungswinkel 2θ für Graphit liegt auch hier beim Winkel 26.7°. Der Koks im Ausgangszustand weist dabei eine sehr geringe Intensität des Peaks auf, woraus geschlossen werden kann, dass vor jeglicher Pyrolyse nahezu keine graphitischen Strukturen im Kohlenstoff enthalten sind. Dagegen bei einer hohen Temperaturbehandlung von 1500°C steigt die Intensität bereits auf an die 2500 an, was bereits mehr als dem Doppelten wie bei dem Intensitätspeak der Braunalge *Lessonia nigrescens* bei 2800°C entspricht (vgl. Kapitel 5.1.12). Das heißt, bei diesem Koks reicht bereits eine niedrigere Temperatur, um prozentual mehr als doppelt so viele graphitische Strukturen zu erzeugen. Und bei der höchsten Karbonisierungstemperatur von 2900°C erreicht die Intensität sogar eine Höhe von 10.000, was wiederum einem zehnfach höheren Anteil der ausgeprägten Graphitbereiche entspricht, als bei der Braunalge. Folglich ist der Petrolkoks deutlich besser graphitierbar als der organische Rohstoff der Braunalge *Lessonia nigrescens*. Aufgrund der homogeneren und vor allem reineren Ausgangskohlenstoffstruktur, als es in der Botanik üblich ist, bilden sich bereits bei niedrigeren Temperaturen die ersten Graphit-Kristallite aus.

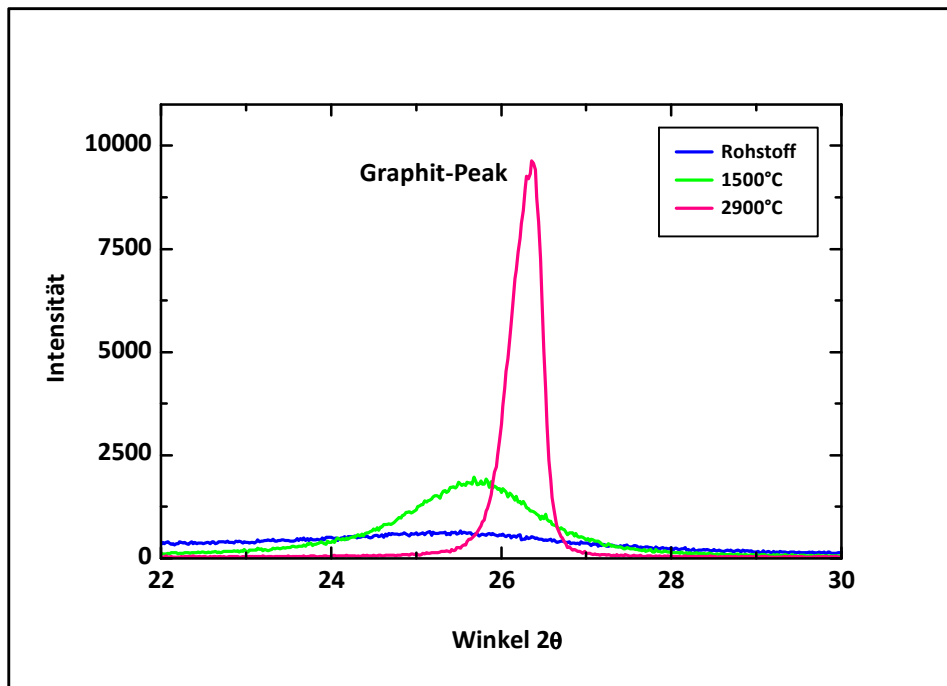


Abbildung 5.76: Röntgendiffraktometrie für den Petrolkoks, der durch die Pyrolyse bei 1500°C und 2800°C hergestellt wurde im Vergleich zum Ausgangszustand

Ergänzend zur Röntgenbeugung wurden ebenfalls *HRTEM*-Aufnahmen des Kokes im Ausgangszustand und der beiden temperaturbehandelten Kohlenstoffe gemacht. Sowohl für den Rohstoff, als auch für die beiden Temperaturen von 1500°C und 2900°C sind je drei Bilder in der *Abbildung 5.77* zu sehen. Für den Koks im Ausgangszustand ist in *a)* keinerlei Porosität im Bulkmaterial erkennbar. Weite Teile der Materialprobe sind bei dieser Vergrößerung noch zu kompakt und konnten mit dem Elektronenstrahl nicht ausreichend durchstrahlt werden, so dass großflächige, dunkle Bereiche zu sehen sind. In *b)* ist dann deutlicher die Struktur einer Randzone zu identifizieren, die bei einer weiteren Vergrößerung in *c)* eine homogene, amorphe Kohlenstoffstruktur ohne Porosität erkennen lässt. Der bei 1500°C karbonisierte Koks ist in den Teilabbildungen *d)*, *e)* und *f)* dargestellt, wobei auch hier in allen drei keine Porosität zu finden ist. Allerdings zeigen die Vergrößerungen *e)* und *f)* im Vergleich zum amorphen Gefüge in *c)* eine deutliche Zunahme der Ordnung innerhalb des Kohlenstoffs. Die Orientierung der Graphen-Schichten beginnt sich auszubilden und es stellt sich ein erkennbarer Parallelismus der einzelnen Lagen der Kohlenstoff-Fragmente ein. Im Bild *f)* sind zudem die atomaren Strukturen innerhalb einer Graphen-Ebene zu sehen, wobei sich einzelne Atome zeigen. Im Bulkmaterial sind sie regional sehr begrenzt zu erkennen, wie die einzeln aufgefädelten, kugelförmigen Perlen auf einer Perlenkette. Die Aufnahmen der höchsten Temperatur sind in den untersten drei Bildern *g)*, *h)* und *i)* dargestellt, wobei die Vergrößerung mit einem Maßstab von 50 nm noch keine Strukturidentifizierung ermöglicht. Erst in *h)* ist das deutliche Gefüge von graphitischen Kristalliten innerhalb des gesamten Kohlenstoffs zu lokalisieren. Die Struktur besteht nun aus zahlreichen, übereinander gestapelten Graphen-Schichten, die die gesamte Probe wie Graphit-Bänder durchziehen.

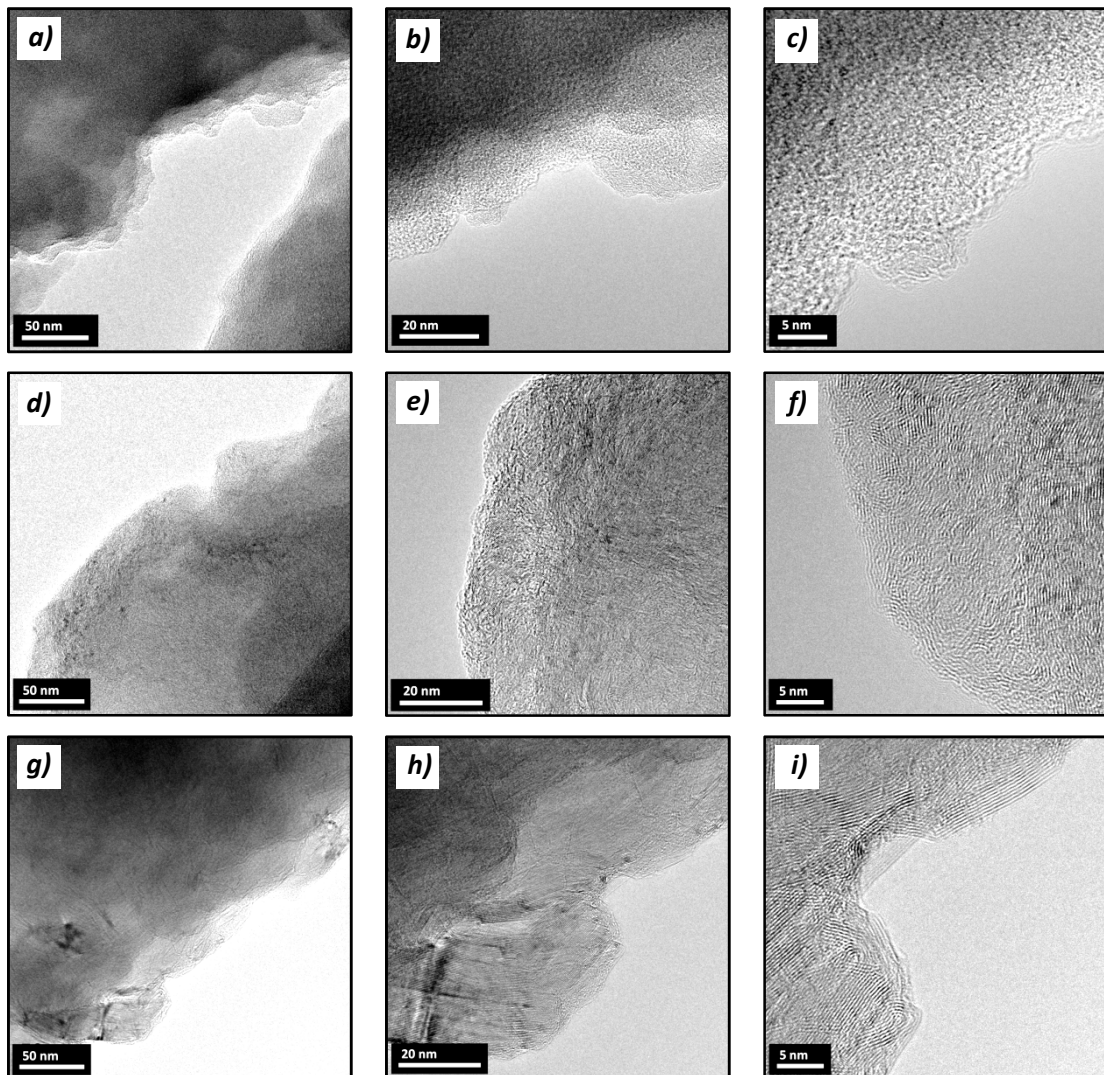


Abbildung 5.77: HRTEM-Bilder der Hochtemperaturbehandlungen für den Petrolkoks: a), b) und c) im Ausgangszustand, d), e) und f) bei 1500°C und g), h) und i) bei 2900°C

Gut erkennbar ist auch in i), dass keinerlei Teilbereiche mehr ungeordnet oder amorph sind. Sondern die Temperatur von an die 3000°C hat eine nahezu vollständige Umwandlung des Gerüsts von einer ungeordneten in eine geordnete Struktur bewirkt. Lediglich sind die Bänder aus mindestens zehn Schichten gebogen und wie in Schleifen gewunden. Beispielsweise bei reinem Graphit durchziehen die Schichten parallel die gesamte Probe, wie es OBERLIN [300] in seiner ausführlichen Studie mit HRTEM von Karbonisierungen und Graphitierungen zeigt. Der Koks besitzt unaktiviert keine große Oberfläche, denn es wurden aus der Gasadsorptionsanalyse mit Stickstoff lediglich Werte im Bereich einer BET-Oberfläche von $5 \text{ m}^2/\text{g}$ sowohl für den bei 1500°C, als auch für den bei 2900°C karbonisierten Koks bestimmt. Demzufolge wurde auf eine elektrochemische Charakterisierung der hochtemperierten Kokse verzichtet, denn diese geringe Oberflächenwerte generieren auch keine spezifischen Kapazitäten, die für die Anwendung im EDLC sinnvoll wären.

5.2.9 RÖNTGEN-PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE

Für die strukturelle Aufklärung und den Vergleich mit dem biologischen Rohstoff der Alge, wurde auch der Petrolkoks mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht. Als erstes wurde der Koks in seinem Ausgangszustand vermessen, wie er für alle in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche als Pulver verwendet wurde. In *Abbildung 5.78* ist der bereits mit der Software *CasaXPS* ausgewertete Kohlenstoff-C1s-Peak dargestellt. Der Verlauf der Messdaten ist mit drei Funktionen mit Maxima bei unterschiedlichen Bindungsenergien zu interpretieren, was durch den nahezu deckungsgleichen Verlauf des gesamten Fits sehr gut zu erkennen ist. Der größte Anteil im Bereich der Kohlenstoffverbindungen liegt bei der Einfachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen mit einer Energie von 284.6 eV und einem Anteil von 67.7 at.%. Den Einfachbindungen zwischen einem Kohlenstoffatom und einer Hydroxid-Gruppe oder einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom können noch 15.1 at.% zugeordnet werden bei einer Bindungsenergie von 285.4 eV. Ebenfalls liegt ein Anteil von 10.9 at.% bei 288.8 eV vor, der für eine Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom oder eine Carboxylgruppe steht. Der gesamte Anteil der Kohlenstoffverbindungen im unbehandelten Zustand des Koks beläuft sich somit auf einen Wert von 93.7 at.%.

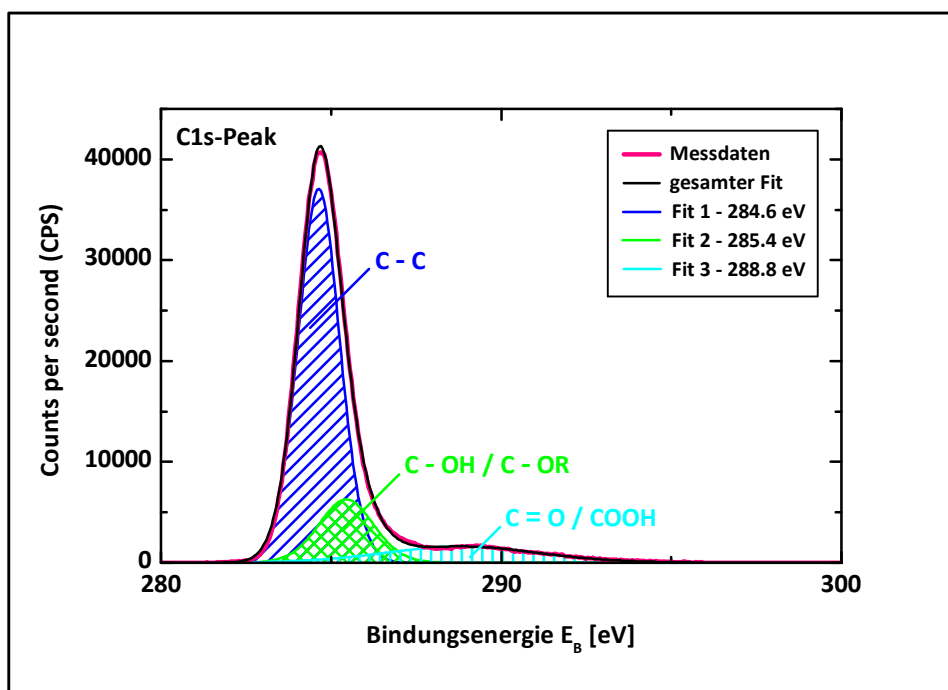


Abbildung 5.78: Der Kohlenstoff-C1s-Peak aus der XPS-Analyse des Petrolkoks im Ausgangszustand

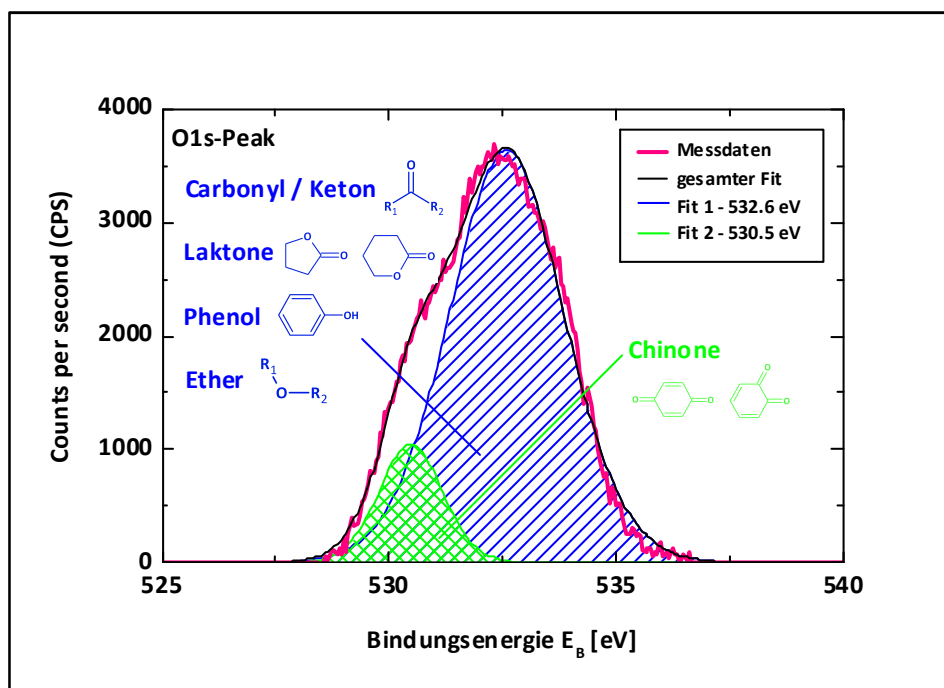


Abbildung 5.79: Der Sauerstoff-O1s-Peak aus der XPS-Analyse des Petrolkoks im Ausgangszustand

Der detektierte Anteil der Sauerstoffverbindungen des Koks im Ausgangszustand liegt bei 4.4 at.%. Der Peak der O1s-Schale zeigt eine deutliche Schulter, wodurch eine Überlagerung von mehreren Peaks erkennbar ist. Die Auswertung ergibt letztendlich zwei Maxima bei unterschiedlichen Bindungsenergien, die in *Abbildung 5.79* zu sehen sind. Der Hauptanteil mit 3.8 at.% fällt auf ein Sauerstoffatom einer Carbonyl-, Keton-, Lakton-, Phenol- oder Ether-Gruppe bei einer Bindungsenergie von 532.6 eV. Ein kleiner Anteil von 0.6 at.% ist noch den Chinonen in der para- oder ortho-Konfiguration bei 530.5 eV zuzuschreiben. Die Detektion dieser Sauerstoffverbindungen bestätigt auch die identifizierten Kohlenstoffverbindungen mit Einfach- und Doppelbindungen zwischen einem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom. Neben Kohlenstoff und Sauerstoff wurde noch das Element Schwefel gefunden, für den ein restlicher Anteil von 1.9 at.% bei einer Energie von 164.3 eV bleibt. Der Abgleich mit der *NIST*-Datenbank ergab jedoch keine sinnvolle Interpretation einer vorhandenen Schwefelverbindung.

Neben dem unbehandelten Koks wurde als zweites Material ein hochporöser Kohlenstoff untersucht, der durch die Aktivierung mit Kaliumhydroxid im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 5 aus dem Petrolkoks hergestellt wurde. In der *Abbildung 5.80* ist der ausgewertete Kohlenstoff-Peak der C1s-Schale mit dem überlagerten Kalium-Peak der K2p-Schale gezeigt. Durch den wellenartigen Auslauf des Maximums zu größeren Bindungsenergien hin, ergibt das Anfitten der Messdaten fünf Funktionen mit Maxima bei unterschiedlichen Bindungsenergien, d.h. unter dem eigentlichen Kohlenstoff-Kalium-Peak verbergen sich fünf Einzel-Peaks, wobei drei dem Kohlenstoff und zwei dem Kalium zuzuordnen sind. Der größte Anteil der Kohlenstoffverbindungen liegt dabei mit 39.7 at.% bei den Einfachbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen bei einer Bindungsenergie von 284.6 eV. Dieser Bindungstyp im Bereich der Kohlen-

stoffatome hat sich folglich um 41 % reduziert, da der unbehandelte Koks einen Wert von 67.7 at.% besitzt. Leicht erhöht hat sich dagegen die Gruppe der Einfachbindungen zwischen einem Kohlenstoffatom und einer Hydroxid-Gruppe oder eines Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms von unbehandelten 15.1 at.% auf 16.9 at.% bei einer Energie von 285.9 eV. Durch die Aktivierung des Koks haben auch die Doppelbindungen zwischen einem Kohlenstoff- und Sauerstoffatom oder die Carboxyl-Gruppen um 31 % zugenommen. Ihre Bindungsenergie lag erneut bei 288.8 eV und ihr Anteil entsprach 14.3 at.%. Der gesamte Anteil der Kohlenstoffverbindungen ist durch die Aktivierung zurück gegangen, da der unbehandelte Koks einen hohen atomaren Anteil von 93.7 at.% und der aktivierte Koks in Summe nur noch 70.9 at.% besitzt. Durch die Aktivierung unter Temperatureinwirkung hat sich der Anteil einiger Kohlenstoffverbindungen erhöht, aber die Einfachbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen wurden aufgebrochen, bzw. „gecrackt“. Wie bereits erwähnt, waren hier der C1s- und der K2p-Peak miteinander verschmolzen und zwei der fünf Fit-Maxima stehen für unterschiedliche Kaliumverbindungen. Bei der Bindungsenergie von 292.9 eV und einem Anteil von 3.1 at.% lässt sich die Verbindung Kaliumnitrit, Kaliumnitrat oder Kaliummethanoat (Kaliumacetat) identifizieren. Alle drei möglichen Verbindungen können nur nach der Aktivierung bei der Abkühlung des Aktivkohlenstoffs im Ofen entstanden sein, da alle drei einen Schmelzpunkt unter 500°C besitzen und die Aktivierung bei 850°C durchgeführt wurde. Da allerdings das gesamte Spektrum der XPS-Messung keine Maxima bei den charakteristischen Bindungsenergien des Stickstoffes zeigte, ist die Verbindung des Kaliummethanoats am wahrscheinlichsten. Der geringe restliche Anteil von 1.1 at.% bei einer Bindungsenergie von 295.6 eV kann nicht exakt einer Kaliumverbindung zugeordnet werden, könnte aber möglicherweise für elementares Kalium stehen. Neben dem überlagerten Kalium-2p-Peak konnte auch der Kalium-2s-Peak detektiert werden, der in *Abbildung 5.81* ausgewertet ist. Die Identifizierung der vorliegenden Kaliumverbindungen stellt sich als äußerst schwierig heraus, da die Bindungsenergien von 377.9 eV und 376.2 eV keine eindeutigen Verbindungen beim Abgleich mit der NIST-Datenbank ergeben. Es kann nur vermutet werden, dass der größere Anteil mit 10.2 at.% bei 377.9 eV eventuell dem sehr giftigen Salz Kaliumazid entspricht, das normalerweise bei einer Bindungsenergie von 377.2 eV einen Peak zeigt. Doch auch hierbei würde es sich um eine Verbindung zwischen Kalium und Stickstoff handeln und Stickstoff wurde als enthaltenes Element bei diesem Aktivkohlenstoff nicht detektiert. Bei der geringeren Energie lag der Anteil bei 8.7 at.%, was erneut möglicherweise elementarem Kalium zuzuordnen ist, aber auch hier bleibt die wirklich vorliegende chemische Verbindung ungewiss. Der gesamte Anteil der Kaliumverbindungen liegt folglich nach der durchgeführten Aktivierung bei 23.1 at.%, trotz einer im sofortigen Anschluss daran durchgeführten Waschung des Aktivkohlenstoffs mit kochendem Wasser. Jedoch können auch keine Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Kalium gefunden werden, so dass es sich bei dem nach der Aktivierung zurückbleibenden hohen Restanteil des Kaliums um lösliche Salze handelt, die allerdings auch durch dreimaliges Waschen mit kochendem Wasser nicht restlos entfernt wurden. Durch die Aktivierung mit dem chemischen Reagenz Kaliumhydroxid wird damit eine zusätzliche Verunreinigung in das Material eingebracht, die sich aber nicht gänzlich verhindern lässt, da sonst keine poröse Kohlenstoffstruktur generiert werden kann.

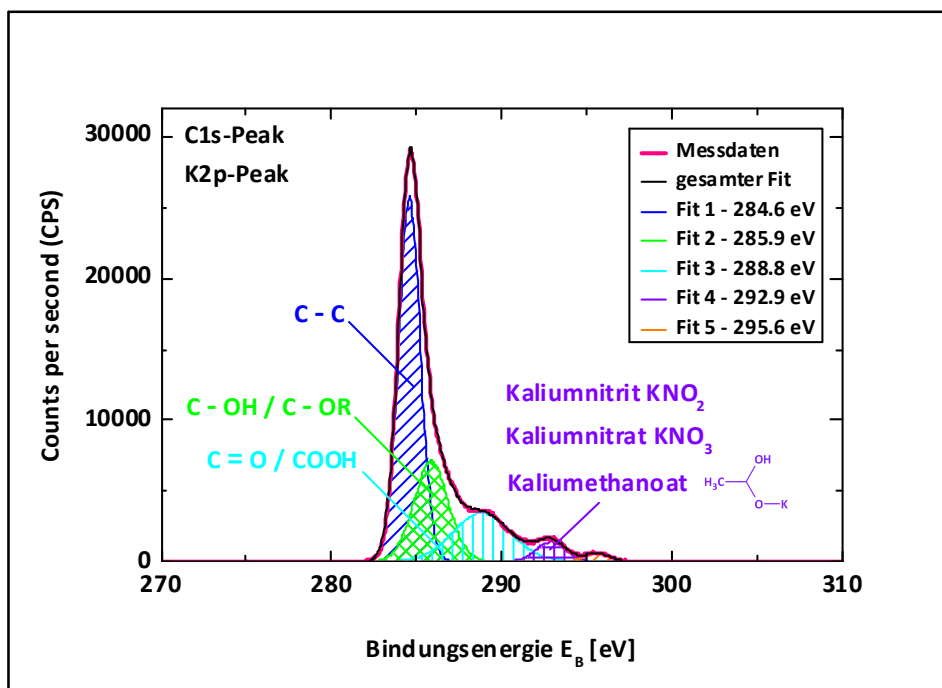


Abbildung 5.80: Der Kohlenstoff-C1s-Peak aus der XPS-Analyse für den im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 5 mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

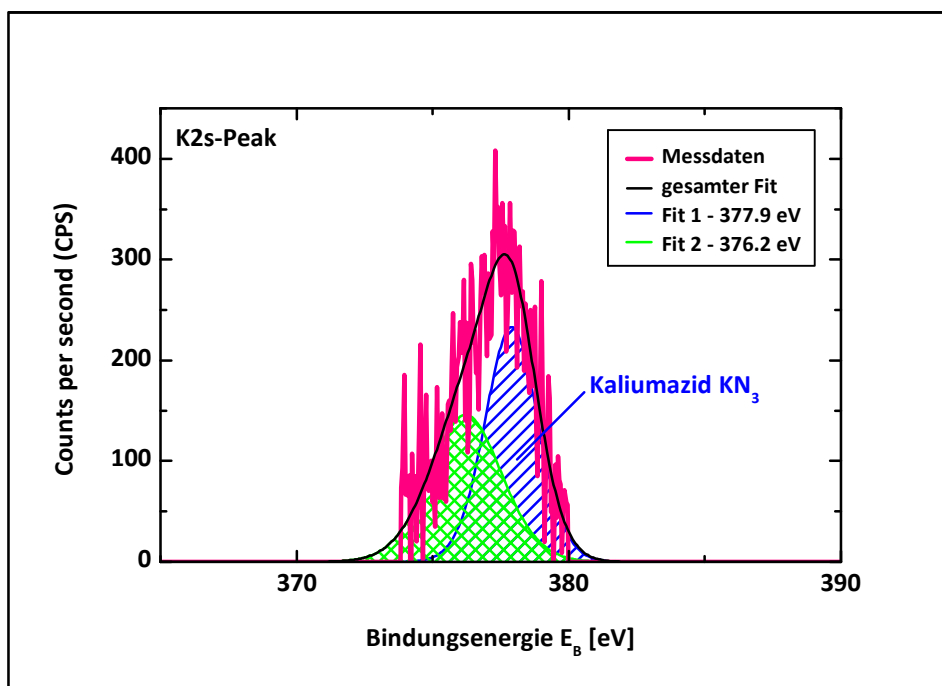


Abbildung 5.81: Der Kalium-K2s-Peak aus der XPS-Analyse für den im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 5 mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

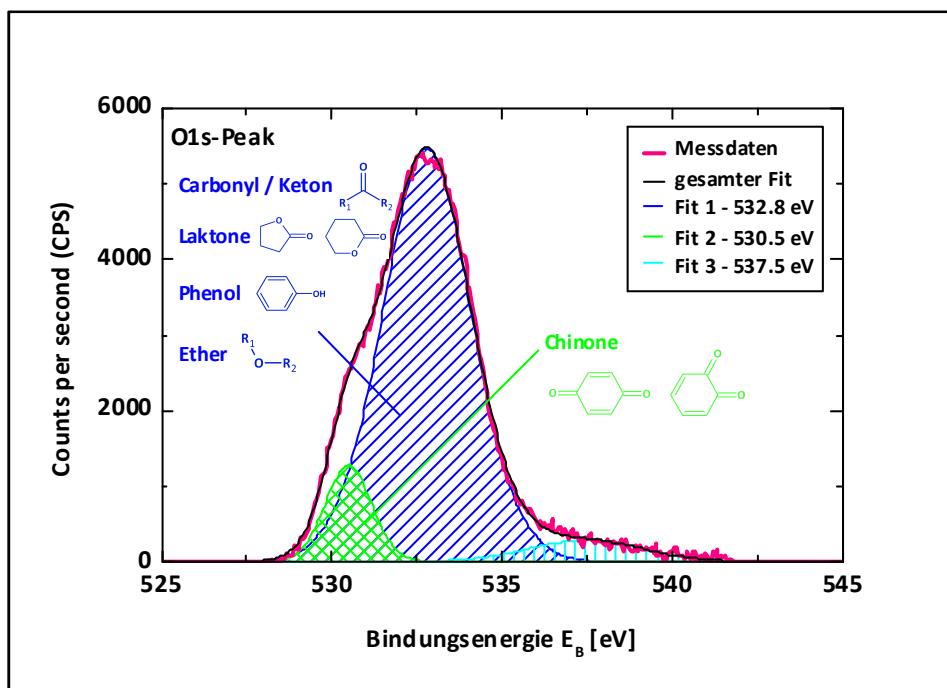


Abbildung 5.82: Der Sauerstoff-O1s-Peak aus der XPS-Analyse für den im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 5 mit Kaliumhydroxid aktivierten Petrolkoks

Ein weiterer Effekt der Aktivierung ist die Erhöhung der Sauerstoff-Oberflächenfunktionalitäten (siehe *Abbildung 5.82*), denn der gesamte Anteil von dem unbehandelten Koks von 4.4 at.% steigt bei dem aktivierten Koks auf 5.6 at.% an. Allerdings ist dabei der Anteil der Chinon-Gruppen mit 0.6 at.% bei einer Bindungsenergie von 530.5 eV gleich geblieben. Dagegen hat sich das Vorkommen von Carbonyl-, Keton-, Lakton-, Phenol- oder Ether-Gruppen leicht auf einen Wert von 4.7 at.% bei einer Energie von 532.8 eV erhöht. Des Weiteren ist eine neue Gruppe an Sauerstoffverbindungen hinzugekommen, die allerdings keine Übereinstimmung mit der *NIST*-Datenbank ergibt. Ihr Anteil ist auch mit 0.3 at.% bei einer Bindungsenergie von 537.5 eV verschwindend gering. In Summe ergeben die drei Hauptelemente Kohlenstoff, Kalium und Sauerstoff des untersuchten hochporösen Kohlenstoffs einen gesamten atomaren Anteil von 99.6 at.%. Als viertes Element kann zusätzlich Schwefel bei einer Bindungsenergie von 168.5 eV identifiziert werden, für den der restliche Anteil von 0.4 at.% bleibt.

Im Vergleich des unbehandelten und aktivierten Kokes lässt sich feststellen, dass durch die chemische Aktivierung mit Kaliumhydroxid der Anteil der Kohlenstoffverbindungen zurück geht, die Oberflächenfunktionalitäten mit Sauerstoff zunehmen und zusätzliche Verbindungen mit Kalium entstehen. Zusammenfassend sind die Daten für die beiden Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff in einer tabellarischen Übersicht (siehe *Tabelle 5.26*) dargestellt.

Anteil Material	O [at.%]	C – C [at.%]	C – OH / C – OR [at.%]	C = O / COOH [at.%]
Ausgangszustand	4.4	67.7	15.1	10.9
aktiviert C : KOH = 1 : 5 [wt.]	5.6	39.7	16.9	14.3

Tabelle 5.26: Übersicht der Oberflächencharakterisierung aus der XPS-Analyse für den Petrolkoks im Ausgangszustand im Vergleich zu einem hoch aktivierten Petrolkoks

5.3 PECHKOKS

5.3.1 GASADSORPTIONSANALYSE

Analog zu dem Petrolkoks wurde auch der Pechkoks chemisch mit Kaliumhydroxidpulver aktiviert. Der Koks als Ausgangsrohstoff lag bereits gebrochen und gemahlen als Pulver mit einer Partikelgröße von 90 % unter $7.2\ \mu\text{m}$ vor. Die Ofenbedingungen waren mit einer Aktivierungstemperatur von 850°C , einer Aufheizrate von $5\ \text{K/min}$, einer Aktivierungszeit von 15 min und einem Stickstofffluss von $2\ \text{L/min}$ identisch zu der Aktivierung des Petrolkokses. Der Pechkoks wurde in den unterschiedlichen Massenverhältnissen von C : KOH von einem bis zu fünf Anteilen des chemischen Reagenzes aktiviert. Alle aus dem Pechkoks hergestellten Aktivkohlenstoffpulver wurden als erstes der Gasadsorptions-Analyse unterzogen. Die aufgenommenen Stickstoffisothermen der fünf aktivierten Materialien sind in der *Abbildung 5.83* dargestellt. Von der geringsten bis zur höchsten Aktivierungsstufe sind die Isothermen mit ihren Volumina an adsorbierter Gasmenge gestaffelt. Auffällig ist die Verschiebung des „Knies“ der Isothermen, bei dem sie in ein Plateau des adsorbierten Volumens übergehen. Mit Zunahme der Aktivierung verschiebt es sich von einem Relativdruck unter 0.05 zu immer höheren Relativdrücken von bis zu 0.37 bei dem 5-fachen Gewichtsanteil des Kaliumhydroxids. Dagegen weist das mit gleichen Gewichtsanteilen aktivierte Material den Übergang in das Plateau bei einem Relativdruck von 0.03 auf, was charakteristisch für ein rein mikroporöses Material ist. Die Abflachung des Anstiegs zu Beginn der Isotherme bis zu dem Plateau, ist ein Indiz für die Existenz kleinster Mesoporen im Anschluss an den Bereich der Mikroporen mit einem maximalen Radius von 1 nm. Doch dazu können die Porenradienverteilungen aus der CO_2 - und N_2 -Isotherme mehr Aufschluss geben, die im weiteren Verlauf des Kapitels gezeigt werden. Alle Stickstoffisothermen zeigen auch keinerlei Ausbildung einer Hysterese bei dem Übergang der Adsorption in die Desorption, wodurch in den Aktivkohlenstoffen keine großen Meso- oder Makroporen enthalten sind. Die Porengrößen beschränken sich auf den Bereich der Mikroporen und der kleinsten Mesoporen. Die aus den Isothermen ermittelten Oberflächenwerte nach der *BET*-Theorie und der *QSDFT* sind in Abhängigkeit des Massenanteils für das Kaliumhydroxid im Einschub der *Abbildung 5.83* aufgetragen. Mit dem gleichen Massenverhältnis von Kohlenstoff zu Kaliumhydroxid kann bereits eine *BET*-Oberfläche von $1024\ \text{m}^2/\text{g}$ generiert werden, die dann stetig bei der vierfachen Masse an Kaliumhydroxid bis auf einen maximalen Wert von $2545\ \text{m}^2/\text{g}$ ansteigt, was einem molaren Anteil von C : KOH = 1 : 0.86 entspricht. Bei der höchsten Stufe von fünf Massenanteilen bricht die *BET*-Oberfläche wieder leicht um $100\ \text{m}^2/\text{g}$ auf einen Wert von $2449\ \text{m}^2/\text{g}$ ein. Die gleiche Abhängigkeit der Oberfläche zeigt auch die modernere Auswertung nach *QSDFT*, wobei die Werte deutlich unter den *BET*-Werten liegen. Das Maximum der Oberfläche lag damit innerhalb dieser Versuchsreihe eindeutig für beide Auswertungsmodelle bei der Aktivierung mit dem vierfachen Massenanteil des Kaliumhydroxids im Verhältnis zum Pulver des Pechkokses.

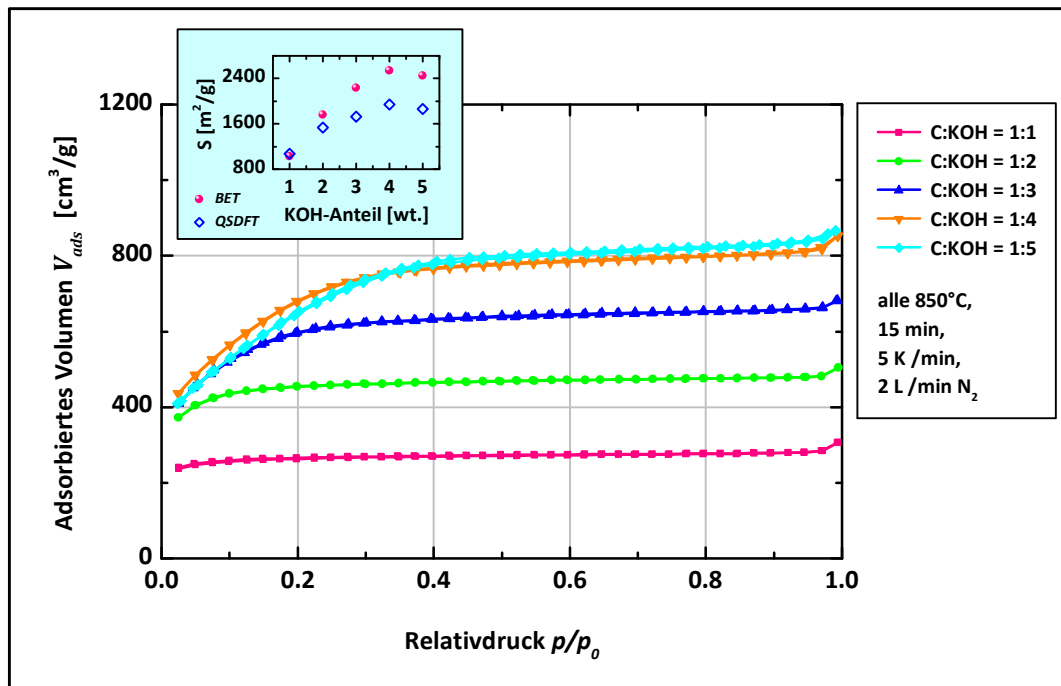


Abbildung 5.83: N_2 -Isothermen für den aktivierten Pechkoks in Abhängigkeit der Massenanteile des Kaliumhydroxids; Einschub: Abhängigkeit der Oberfläche nach BET und QSDFT von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids

Neben der *BET*-Oberfläche sind die Werte des Gesamt- und Mikroporenvolumens für die anschließende elektrochemische Charakterisierung von hohem Interesse. Die Abhängigkeiten des Gesamt- und Mikroporenvolumens von der *BET*-Oberfläche sind für alle fünf Aktivkohlenstoffe in der *Abbildung 5.84* gezeigt. Das Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* und *QSDFT* („equilibrium transition kernel“ für Schlitz- und Zylinderporen für die N_2 -Isotherme bei 77 K) steigt linear bis leicht exponentiell mit kontinuierlicher Erhöhung der Aktivierung an. Nach beiden Auswertungsmethoden wird das maximale Gesamtporenvolumen bei einem Aktivierungsverhältnis von C : KOH = 1 : 5 [wt.] erreicht. Nach den Werten der *QSDFT* wird das Gesamtporenvolumen im Vergleich zum Anfangswert von $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ bis zur letzten Aktivierungsstufe mehr als verdreifacht, auf einen Wert von $1.23 \text{ cm}^3/\text{g}$. Große Unterschiede zwischen den hinterlegten Berechnungstheorien sind dagegen bei den Werten des Mikroporenvolumens zu finden. Das mit der *V-t*-Methode (*DeBoer*) bestimmte Mikroporenvolumen zeigt die gleiche Abhängigkeit von der *BET*-Oberfläche, wie das Gesamtporenvolumen. Lediglich im Wert besteht eine geringe Differenz zum gesamten Volumen der erfassten Poren. Da die Isothermenverläufe bereits eine starke Ausprägung der kleinsten Mesoporen vermuten lassen, wird im Fall der *V-t*-Methode dieses Porenvolumen fälschlicherweise zu dem Mikroporenvolumen addiert. Dadurch kommen die sehr hohen Werte des Mikroporenvolumens im Vergleich zum Gesamtporenvolumen zu Stande. Die näher an der Realität liegende Abbildung der Abhängigkeit des Mikroporenvolumens von der *BET*-Oberfläche liefert die Auswertung nach *QSDFT*, die den Bereich der Mikro- und Mesoporen exakt voneinander differenziert und dadurch ein anderes Verhalten zeigt. Bei der ersten Aktivierungsstufe liegt der Mikroporen-

anteil mit 95 % vom gesamten Volumen sehr hoch, der allerdings im Laufe der höheren Aktivierungen anteilmäßig immer mehr auf die Werte von 84 %, 62 %, 43 % und letztendlich 33 % abnimmt. Die Tabelle der exakten Werte (siehe *Tabelle 5.27*) zeigt, dass tatsächlich das Volumen der Mesoporen mit einem Durchmesser von 2 – 50 nm auf Kosten der Mikroporen stark zunimmt. Aufgrund dessen liegen die Werte für das Mikroporenvolumen deutlich unter den Werten des Gesamtporenvolumens und die Differenz der beiden Werte entspricht dem immer größer werdenden Mesoporenvolumen.

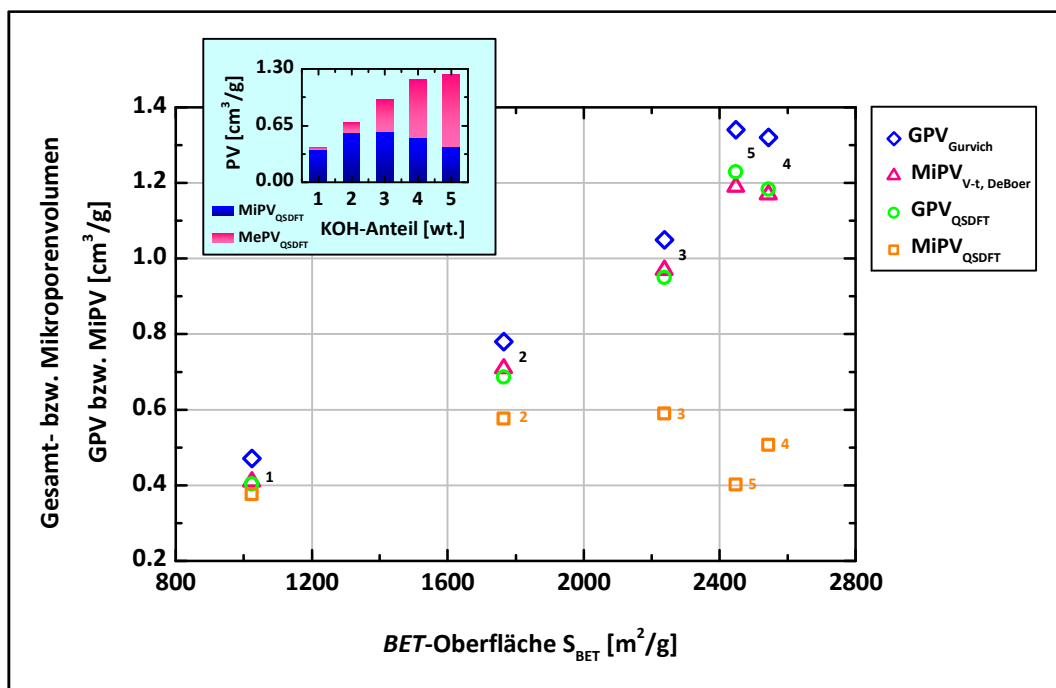


Abbildung 5.84: Abhängigkeit des Gesamt- und Mikroporenvolumens von der BET-Oberfläche für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks; Bezifferung: Massenanteil des Kaliumhydroxids; Einschub: Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens nach der QSDFT von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids

KOH [wt.]	KOH [mol]	S_{BET} [m²/g]	S_{QSDFT} [m²/g]	GPV _{Gurvich} [cm³/g]	GPV _{QSDFT} [cm³/g]	MiPV _{V-t, DeBoer} [cm³/g]	MiPV _{QSDFT} [cm³/g]	MePV _{QSDFT} [cm³/g]	MiPO _{V-t, DeBoer} [m²/g]	MiPO _{QSDFT} [m²/g]
1	0.21	1024	1071	0.47	0.40	0.41	0.38 (95 %)	0.02 (5 %)	1012	1041 (97 %)
2	0.43	1766	1537	0.78	0.69	0.72	0.58 (84 %)	0.11 (16 %)	1750	1358 (88 %)
3	0.64	2237	1729	1.05	0.95	0.97	0.59 (62 %)	0.36 (38 %)	2200	1220 (71 %)
4	0.86	2545	1943	1.32	1.18	1.19	0.51 (43 %)	0.67 (57 %)	2506	1067 (55 %)
5	1.07	2449	1857	1.34	1.23	1.22	0.40 (33 %)	0.83 (67 %)	2402	850 (46 %)

Tabelle 5.27: Gasadsorptionswerte für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks

Wie bereits bei der Darstellung der N_2 -Isothermen erwähnt, zeigen die Mikroporenradienverteilungen aus der CO_2 -Isotherme und die Mesoporenradienverteilung aus der N_2 -Isotherme ein genaueres Abbild der vorliegenden Porosität im Aktivkohlenstoff. Für die Auswertung der Messdaten einer Kohlenstoffdioxidadsorption bei 273 K existiert in der dazugehörigen Software nur ein anwendbares Modell nach der *NLDFT*-Theorie und die Mesoporenradienverteilungen wurden nach dem Gleichgewichtsmodell der *QSDFT*-Theorie für Schlitz- und Zylinderporen für eine Stickstoffadsorption bei 77 K in der *Abbildung 5.85* aufgetragen. Aufgrund der Lage des „Isothermenknies“ bei einem sehr geringen Relativdruck von unter 0.05, deutete bereits die N_2 -Isotherme für die Aktivierung im gleichen Massenverhältnis von Kohlenstoff zu Kaliumhydroxid ein rein mikroporöses Material an. Auch hier in der Mikroporenradienverteilung liegt der Hauptanteil bei den allerkleinsten Poren mit einem Radius von unter 0.2 nm. Gefolgt von Mikroporen mit einem Radius von 0.27 nm und 0.41 nm, doch der Anteil der Poren mit einem Radius von 0.41 nm ist bei diesem Material von allen am geringsten. Die Verteilung der Porenklassen ist im Stadium dieser Aktivierung von gleichen Gewichtsanteilen zu den kleinsten Poren im Mikroporenbereich verschoben. Im Einschub der Mesoporenradienverteilung ist ebenfalls für die Mesoporen erkennbar, dass dieser Aktivkohlenstoff nur einen verschwindend geringen Anteil an Mesoporen besitzt, der mit einem Volumen von $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ vernachlässigbar ist. Bei den mittleren Aktivierungen mit zwei, drei und vier Massenanteilen des Kaliumhydroxids nimmt der Anteil der kleinsten Mikroporen mit einem Radius von unter 0.2 nm stark ab und die beiden anderen Mikroporenklassen mit einem Radius von 0.27 nm und 0.41 nm stark zu, vor allem letztere. Die Mesoporenradienverteilung zeigt auch eine stetige Zunahme des Anteils der Poren mit einem Radius von 1.1 nm und eine gleichzeitige Verschiebung des Maximums der Verteilung zu einem größeren Porenradius von 1.6 nm. Bei der höchsten Aktivierungsstufe ist demzufolge der Volumenanteil der Mesoporen mit $0.83 \text{ cm}^3/\text{g}$ am höchsten, was einem Anteil am Gesamtporenvolumen von 67 % entspricht. Bei dem geringsten Anteil des Kaliumhydroxidpulvers bilden sich zunächst tatsächlich sehr kleine Mikroporen aus, die zum größten Teil für den Elektrolyt noch unzugänglich sind und erst mit einem immer höheren Anteil des Kaliumhydroxids werden die kleinsten Poren vergrößert und die Anteile der Porenklassen mit zugänglichem Durchmesser nehmen zu. Der Mesoporenanteil nimmt absolut hierarchisch mit den Aktivierungsstufen von 5 % auf 67 % zu und im gleichen Zuge nimmt der Mikroporenanteil dementsprechend von 95 % auf 33 % ab. Die chemische Aktivierung dieses Pechkoks ermöglicht somit eine stufenweise Einstellung der Oberfläche, des Gesamt- und Mikroporenvolumens und folglich der Porenstruktur im Kohlenstoffmaterial. Dies kann wiederum entscheidend für die Auswahl des Aktivkohlenstoffs in Bezug auf den jeweiligen Einsatz des elektrochemischen Doppelschichtkondensators sein.

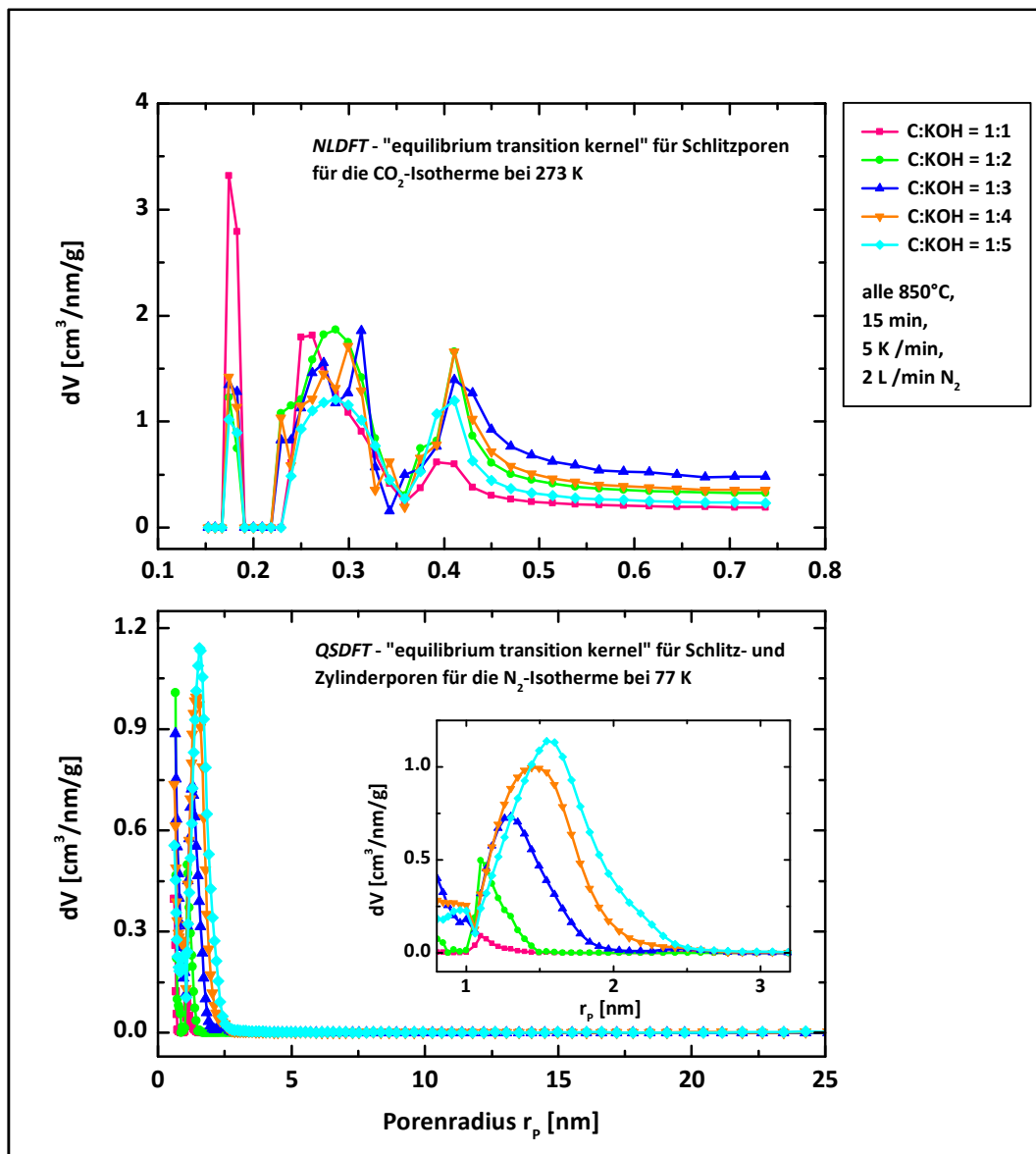


Abbildung 5.85: Die Porenradienverteilungen (differenzielles Volumen) der Mikro- (oben) und Mesoporen (unten) für den aktivierten Pechkoks in Abhängigkeit des Massenanteils des Kaliumhydroxids; Einschub: Porenradienverteilung im Bereich der kleinsten Mesoporen von 1 – 3 nm

5.3.2 ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF₄/AN

Alle fünf Aktivkohlenstoffe wurden auch für die elektrochemische Charakterisierung zu Elektrodenpellets präpariert und anschließend mit der zyklischen Voltammetrie und dem galvanostatischen Zyklisieren in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN vermessen. Dabei ergaben sich interessante Abhängigkeiten für die spezifische Kapazität von dem Mikro- und Mesoporenvolumen aus der *QSDFT* (siehe *Abbildung 5.86*), wobei die Bezifferung den Gewichtsanteil des Kaliumhydroxidpulvers angibt. Erstaunlicherweise zeigt sich kein hierarchisches Verhalten der Kapazität mit den Aktivierungsstufen, wie es aus der Gasadsorptionsanalyse für die Oberfläche und das Gesamtporenvolumen der Fall war. Vor allem die Aktivierungsstufen mit drei und fünf Massenanteilen des Kaliumhydroxids weichen stark von dem erwarteten Verlauf ab. Nach einem großen Kapazitätsanstieg von 102 F/g auf 136 F/g durch den zweifachen Massenanteil des Kaliumhydroxids, fällt diese bei der dreifachen Gewichtsmenge wieder auf 127 F/g ab. Danach folgt wieder eine Steigerung auf die höchste Kapazität von 140 F/g bei einer Aktivierung im Verhältnis von C : KOH = 1 : 4 [wt.] und bei der höchsten Aktivierungsstufe folgt erneut ein Abfall der Kapazität auf 131 F/g. In der *Abbildung* sind außerdem die Zusammenhänge des Mikro- und Mesoporenvolumens in dem jeweiligen Material sehr gut erkennbar. Beispielsweise steigt das Mikroporenvolumen im Verlauf der ersten bis dritten Aktivierungsstufe von 0.38 cm³/g auf 0.59 cm³/g und fällt dann wieder bei der fünften Stufe auf 0.4 cm³/g ab. Allerdings im Verhältnis zum Gesamtporenvolumen nach *QSDFT*, fällt der Mikroporenanteil stetig von Aktivierungsstufe zu Aktivierungsstufe. Bei gleichen Gewichtsanteilen des Kokes zu Kaliumhydroxid, bildet sich ein sehr hoher Mikroporenanteil von 95 %, wobei die restlichen 5 % den kleinsten Mesoporen zuzuordnen sind (vgl. *Abbildung 5.85*). Im weiteren Verlauf dieser Versuchsreihe nimmt bekanntlich das Mikroporenvolumen ab und das Mesoporenvolumen stark zu. Im Zusammenhang mit der Kapazität ist wie bei dem Petrolkoks zu sehen, dass die Kapazität maximal ist, wenn das Mesoporenvolumen prozentual zum Gesamtporenvolumen leicht höher liegt als das Mikroporenvolumen und die beiden Werte um die 50 %-Marke liegen. Denn bei den vier Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids besitzt das Mikroporenvolumen einen Anteil von 43 % und das Mesoporenvolumen einen Anteil von 57 %. Nur eine geringe weitere Zunahme des Mesoporenvolumens bei der letzten Aktivierungsstufe auf 67 % führt bereits zu einer Absenkung der spezifischen Elektrodenkapazität um 6 %. Wie bereits das vorangegangene Ausgangsmaterial zeigt auch dieser Koks eindeutige Voraussetzungen in der Porosität, um das Maximum der speicherbaren Elektrolytionen zu erzielen. Ein hoch mikroporöser Aktivkohlenstoff im organischen Elektrolyt-system 1M TEABF₄/AN führt nicht zur maximalen spezifischen Kapazität. Sondern erst ein Porensystem mit ausgeglichenen Anteilen an Mikroporen mit einem Durchmesser von unter 2 nm und direkt anschließenden kleinsten Mesoporen mit einem Durchmesser von unter 6 nm, lassen den Adsorptionsprozess für die Speicherung ideal werden. Die Mesoporen können dabei vermutlich tatsächlich zunächst als Transportporen für die solvatisierten Ionen dienen, die dann aber im Endstadium der Anlagerung ebenfalls einen Kapazitätsbeitrag durch vollständige Volumennutzung liefern.

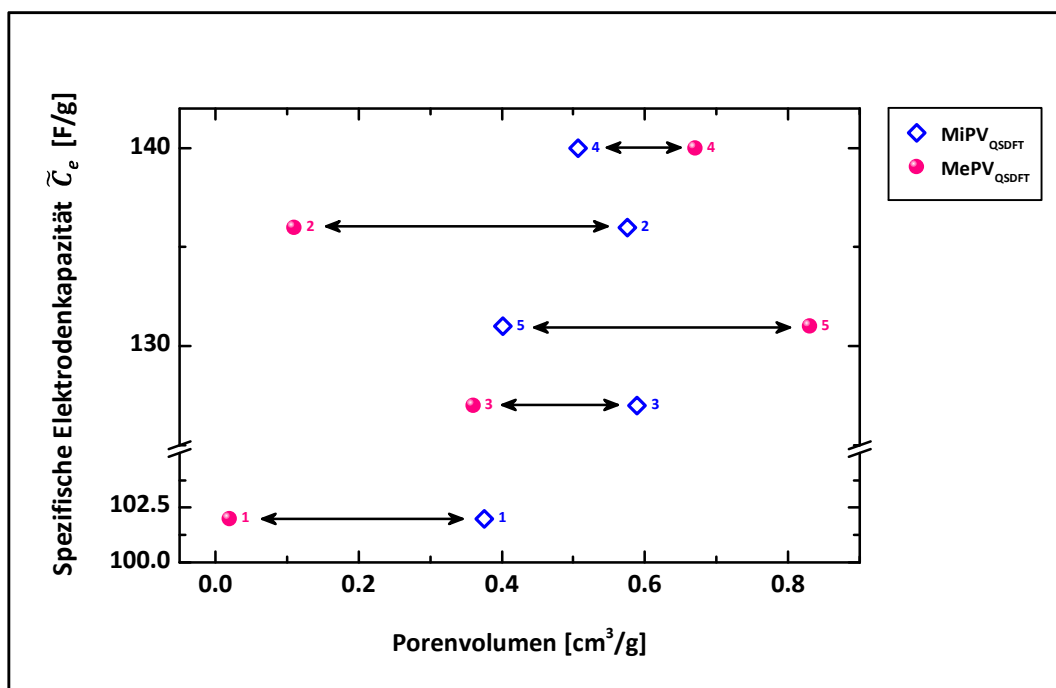


Abbildung 5.86: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von dem Mikro- und Mesoporenvolumen nach der QSDFT für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks; Bezifferung: Massenanteil des Kaliumhydroxids

Für alle Aktivkohlenstoffe aus dem Pechkoks sind die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung in der *Abbildung 5.87* aufgetragen. Die geringste Kapazität von 102 F/g zeigt das Material mit dem höchsten Widerstand und folglich dem flachsten Kurvenanstieg, das im gleichen Massenverhältnis von Koks zu Kaliumhydroxid hergestellt wurde. Alle höheren Aktivierungsverhältnisse erreichen Kapazitäten über einem Wert von 125 F/g, wobei den Maximalwert von 140 F/g das mit vier Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids aktivierte Material besitzt. Diese Kohlenstoffelektrode hat auch den geringsten Widerstand innerhalb des Matrix-Materials, da die Flanke des Antwortstroms bzw. der spezifischen Kapazität die größte Steigung aufweist. Am flachsten verläuft die erste Aktivierungsstufe, gefolgt von der Gruppe mit zwei, drei und fünf Anteilen des Reagenzes. Bei denen ist der Widerstand bereits deutlich verringert und mündet letztendlich in einer noch schnelleren Antwort des Systems bei dem im Verhältnis $C : KOH = 1 : 4$ [wt.] aktivierten Aktivkohlenstoff. Alle CV-Kurven zeigen auch keinerlei außergewöhnliche Redox-Peaks bei dem Erreichen der hohen Spannung von 3,0 V, nur die Messdaten für das kapazitiv höchste Material zeigen eine leichte Kapazitätsspitze kurz vor Erreichen der Maximalspannung. Diese Abweichung von dem rechteckigen Idealverlauf eines Kapazitäts-Spannungs-Diagramms kann durch eine nicht ausreichende Waschung des Pulvers nach der Aktivierung zustande kommen. Ergänzend sind die Werte der spezifischen Elektrodenkapazität, der Pellettdichte und der daraus resultierenden volumetrischen Elektrodenkapazität aus der elektrochemischen Analyse für alle Aktivkohlenstoffe aus dem Pechkoks in der *Tabelle 5.28* angegeben.

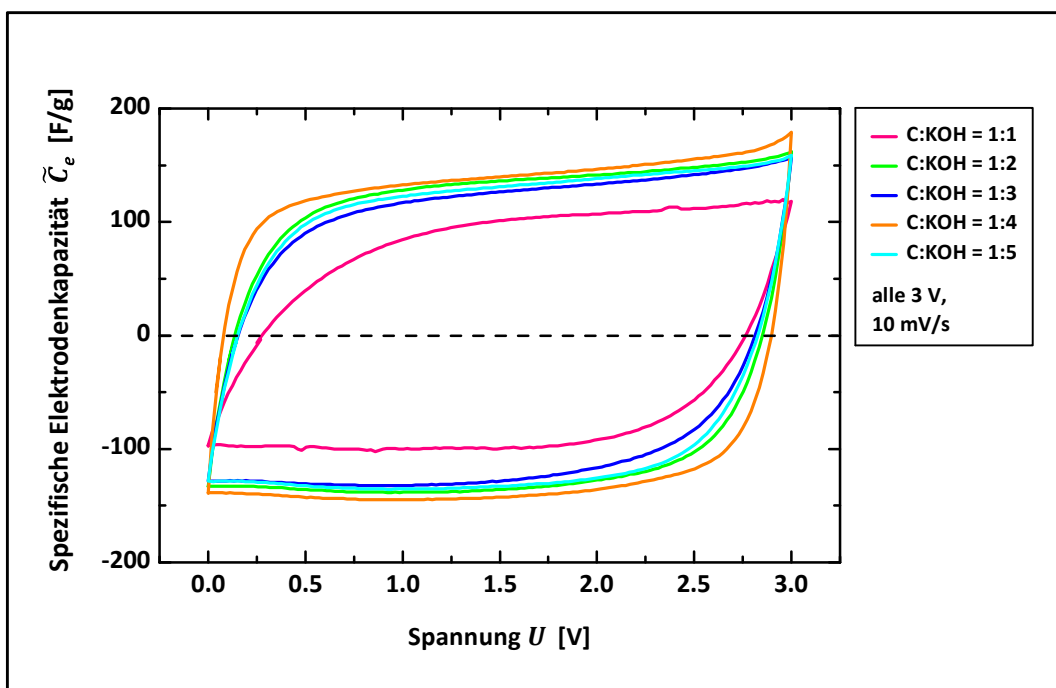


Abbildung 5.87: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V mit einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks

C : KOH [wt.]	\tilde{C}_e [F/g]	ϱ_{Pellet} [g/cm ³]	$C_{\text{vol.}}$ [F/cm ³]
1 : 1	102	0.77	79
1 : 2	136	0.52	71
1 : 3	127	0.45	57
1 : 4	140	0.36	50
1 : 5	131	0.46	60

Tabelle 5.28: Spezifische Elektrodenkapazitätswerte und die mit der Pelletdichte berechneten volumetrischen Elektrodenkapazitätswerte für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks

Was die CV-Kurven bezüglich der höchsten Kapazität hervorbrachten, zeigt auch auf den ersten Blick das Ragone-Diagramm der aktivierten Materialien in der *Abbildung 5.88*. Bezüglich der spezifischen Elektrodenleistung und der spezifischen Elektrodenenergie ist das mit vier Gewichtsanteilen aktivierte Pulver das Beste. Bei einer Lade- und Entladezeit von 36 s stellt diese Elektrode eine Leistung von knapp 2000 W/kg bei einer Energie von fast 20 Wh/kg bereit. Bei Energiewerten unter 10 Wh/kg sind sogar Leistungen über 2000 W/kg möglich. Die Elektrode

der zweiten Aktivierungsstufe erreicht bei gleicher Betriebszeit Leistungswerte im Bereich von 1250 W/kg bei einer Energie von 10 Wh/kg. Die beiden noch höher mit drei und fünf Massenanteilen des Kaliumhydroxids aktivierten Materialien weisen noch geringere Leistungen von ungefähr 1000 W/kg bei gleicher Energie auf. Die geringsten Leistungswerte sind bei dem im gleichen Massenverhältnis aktivierten Material zu finden, wobei diese nicht über einen Wert von 500 W/kg hinaus kommen. Für alle Materialien ab der zweiten Aktivierungsstufe lässt sich die Energie durch die Verlängerung der Lade- und Entladezeit auf 360 s deutlich erhöhen, denn hier liegen die Werte über 30 Wh/kg, allerdings die Leistung nur bei 350 W/kg.

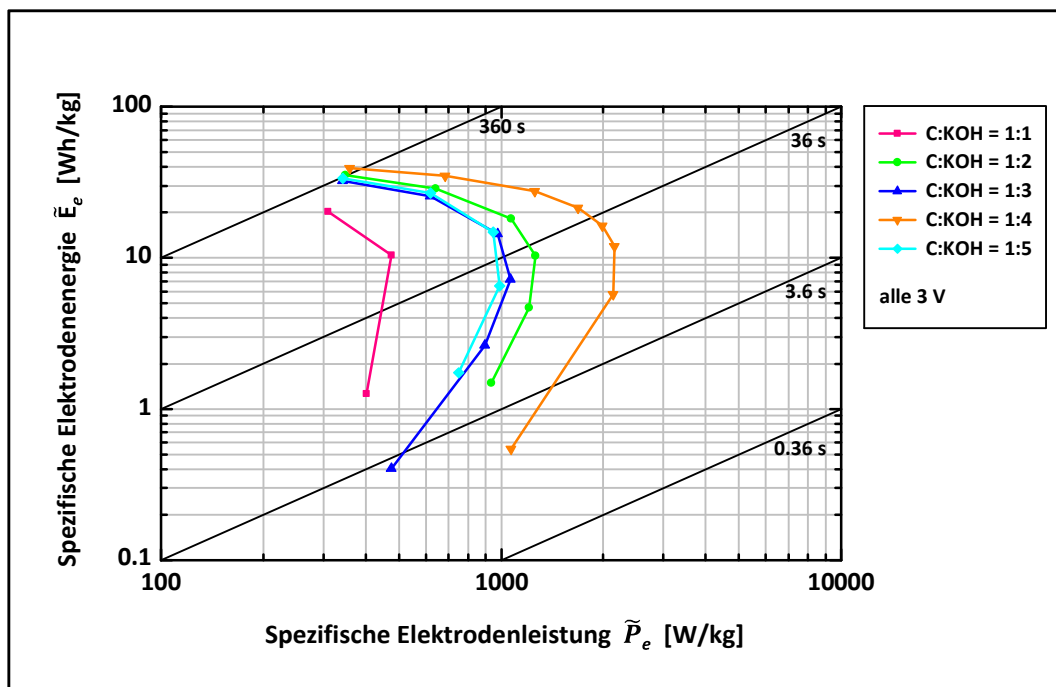


Abbildung 5.88: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung (Ragone-Diagramm) aus dem galvanostatischen Zyklisieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für den in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks

Auch für diese Aktivierungsreihe wurde aus dem galvanostatischen Zyklisieren die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung ermittelt. Die *Abbildung 5.89* zeigt auch hier ganz deutlich das schlechteste und beste Aktivmaterial, das aus diesem Rohstoff durch chemische Aktivierung hergestellt werden konnte. Der im gleichen Massenverhältnis aktivierte Kohlenstoff besitzt keine ausreichende Kapazitätsstabilität, denn bereits bei einer Vervierfachung der Strombelastung erfährt die Kapazität einen Verlust von 40 %, was für eine Anwendung im EDLC unbrauchbar ist. Auch das bei den Leistungswerten noch gut abschneidende Material aus dem Verhältnis C : KOH = 1 : 2 [wt.] erreicht bei der Kapazitätsstabilität keine guten Werte. Die Kapazität bricht regelrecht ein und kann sich nicht bei immer schnelleren Betriebszeiten stabilisieren. Zumindest zeigen die dritte und fünfte Aktivierungs-

stufe dann eine leichte Verbesserung, so dass die spezifische Kapazität zumindest über 100 F/g bis zu einer Strombelastung von 3000 mA/g liegt. Aber auch bei höheren Belastungen brechen die Werte unter die 100 F/g ein. Dagegen besitzt ein stabiles Niveau der Kapazität nur das Aktivkohlenstoffmaterial der vierten Aktivierungsstufe. Bei einer Kapazität zu Beginn von 137 F/g verliert diese Elektrode bis zu einer Belastung von 6000 mA/g nur 19 % an verfügbarer Kapazität und erst ab 7000 mA/g fällt der Verlauf unter die 100 F/g.

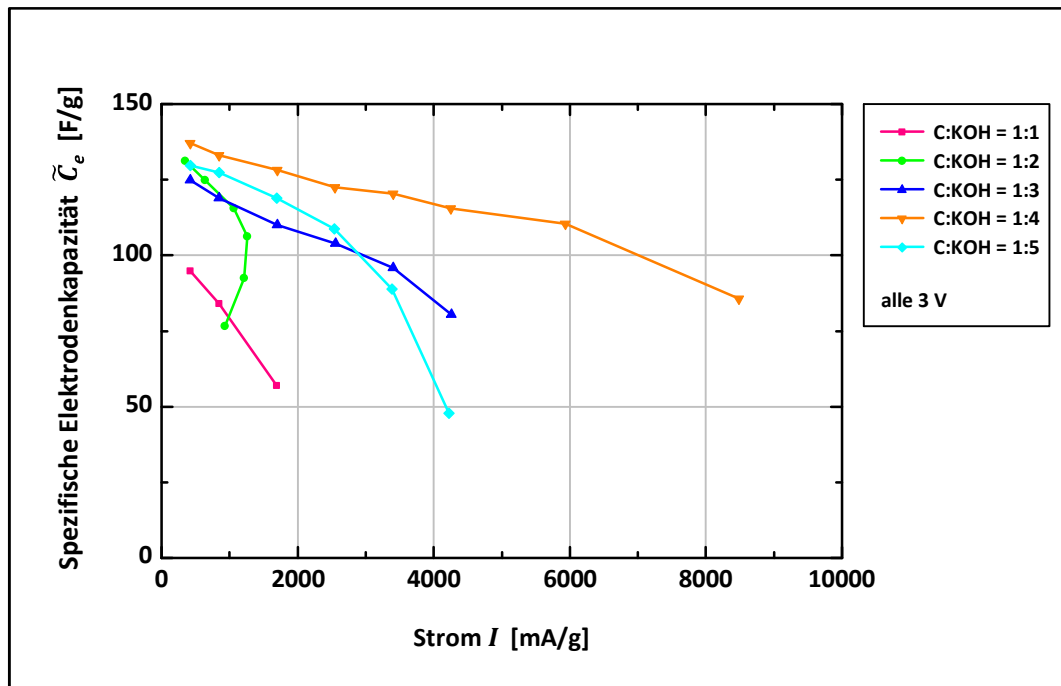


Abbildung 5.89: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für den in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks

Die Versuchsreihe der chemischen Aktivierung des Pechkoks ergab aus der Methodik der Gasadsorption und elektrochemischen Charakterisierung eindeutig ein bestes Aktivkohlenstoffmaterial in Bezug auf die untersuchten Eigenschaften. Vier Gewichtsanteile des Kaliumhydroxidpulvers scheinen dabei der Schlüssel zu sein, um die höchste BET-Oberfläche, die höchste spezifische Elektrodenkapazität, die höchste spezifische Elektrodenleistung und die beste Kapazitätsstabilität zu erreichen.

5.3.3 CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE

Die Aktivierung des Pechkokes weist innerhalb der Versuchsreihe von Aktivierungsstufe zu Aktivierungsstufe keine so gute Chronologie auf, wie das exakt identische Vorgehen bei dem Petrolkoks. Diese Abweichungen von einer Kontinuität konnten alleinig durch die Porenradialverteilungen und die elektrochemischen Kenndaten nicht vollständig erklärt werden. Doch dazu werden im Folgenden die Trennung der anodischen und kathodischen Vorgänge für die einzelnen Aktivkohlenstoffe, durch die Vermessung mit einer Quasi-Referenzelektrode im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN bis zu einer Spannung von 3.0 V, einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der sich zeigenden Eigenschaften liefern. Für alle fünf Aktivierungsstufen sind die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung der negativen und positiven Elektrode in der *Abbildung 5.90* aufgetragen. Wie auch bei der Kaliumhydroxid-Aktivierung des Petrolkokes, ändern sich sowohl die Kapazitäten, als auch die Ausmaße der Spannungsfenster der Elektroden innerhalb der Versuchsreihe von Stufe zu Stufe. Das heißt, kein Aktivkohlenstoff ist wie der andere. Jedoch ist sofort erkennbar, dass bei dem Aktivierungsverhältnis von vier Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxidpulvers eine starke Oxidation (e⁻-Abgabe) und Reduktion (e⁻-Aufnahme) an der Seite der negativen Elektrode stattfindet. Die spezifischen Elektrodenkapazitätswerte aus der zyklischen Voltammetrie des Gesamtsystems aus Anode und Kathode (vgl. *Tabelle 5.28*) haben erst einen Anstieg, dann einen Abfall, dann wieder einen Anstieg und letztendlich wieder einen Abfall der Werte gezeigt. Die erste Aktivierungsstufe zeigt mit einer Spannung von 1.30 V das kleinste Spannungsfenster auf Seiten der Anode und innerhalb der Versuchsreihe den kleinsten spezifischen Elektrodenkapazitätswert von 98 F/g. Der höhere Kapazitätswert für diesen Aktivkohlenstoff liegt folglich an der Kathode mit einem Wert von 110 F/g, der durch die Adsorption der TEA⁺-Ionen erzeugt wird. Dieser Aktivkohlenstoff der ersten Aktivierungsstufe besitzt die höchste Mikroporosität nach *QSDFT* von 95 % der Aktivkohlenstoffe aus dem Pechkoks und dieser hohe Anteil der kleinsten Porengrößen begünstigt erstaunlicherweise die Adsorption der größeren Elektrolytionen mit einem unsolvatisierten Durchmesser von 0.67 nm. Für die erste Aktivierungsstufe ergibt sich allerdings der kleinste Elektrodenkapazitätswert von 103 F/g aus der Messung des Gesamtsystems. Eine Erhöhung der Aktivierung um eine Stufe zeigt einen starken Zuwachs der spezifischen Elektrodenkapazität von 30 % auf einen Wert von 134 F/g. Dieser Aktivkohlenstoff mit 84 % an Mikroporen nach *QSDFT* erreicht den höchsten Kapazitätswert von 138 F/g durch die Adsorption der TEA⁺-Ionen. Das heißt, der Gesamtkapazitätswert wird bei der ersten Aktivierungsstufe noch durch die kapazitiv niedrigere Anode und ab der zweiten Aktivierungsstufe durch die kapazitiv niedrigere Kathode kontrolliert. Dagegen die höchste Kapazität durch die Adsorption der BF₄⁻-Ionen erzielt das Material der vierten Aktivierungsstufe mit einem Wert von 142 F/g. Besonders bei diesem Aktivkohlenstoff liefert die Messung mit der Quasi-Referenzelektrode einen ganz entscheidenden Beitrag zur Aufklärung der anodischen und kathodischen Vorgänge. Denn wo die zyklische Voltammetrie der gesamten Testzelle eine nahe am Idealverhalten verlaufende CV-Kurve mit dem höchsten spezifischen Kapazitätswert von 139 F/g zeigt (vgl. *Abbildung 5.87*), bringt die Trennung der Elektroden einen großen pseudo-kapazitiven Beitrag ans Licht, der zu diesem hohen Wert beiträgt. Das

eigentliche Maximum an generierter Elektrodenkapazität liegt aufgrund dessen nicht mehr bei der vierten Aktivierungsstufe, sondern bei der zweiten oder fünften Stufe, die keine Oxidation oder Reduktion in ihren Zyklovoltammogrammen aufweisen (vgl. *Tabelle 5.29*).

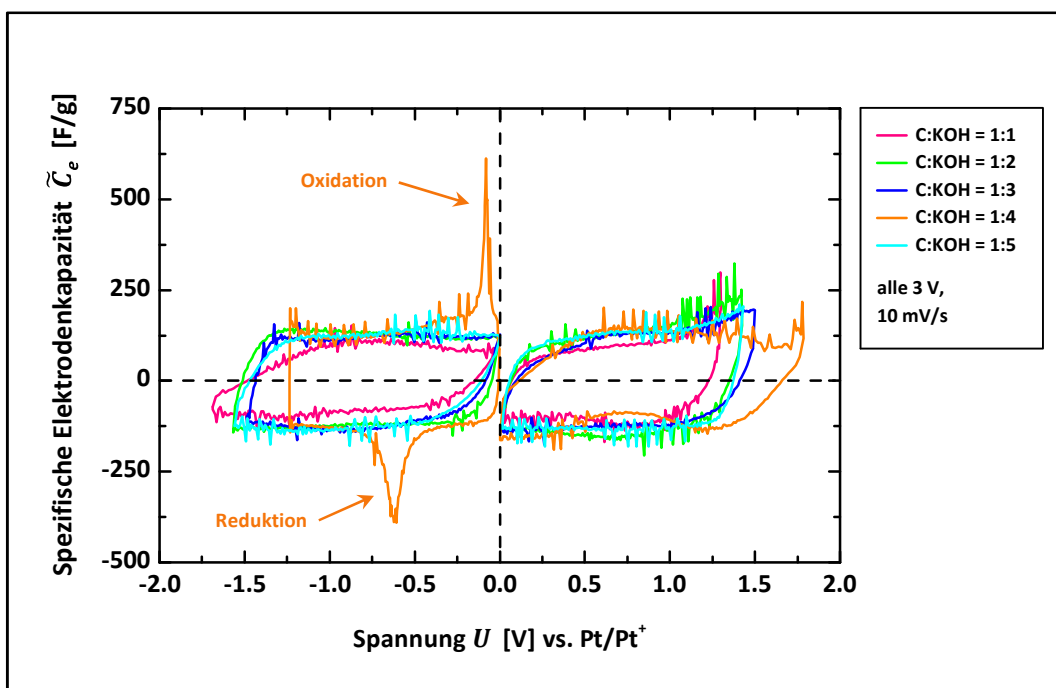


Abbildung 5.90: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) von 0 – 3 V und einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks

KOH-Anteil [wt.]	\tilde{C}_{Zelle} (Zellmessung) [F/g]	\tilde{C}_e (Zellmessung) [F/g]	U^+ [V]	U^- [V]	\tilde{C}_e^+ [F/g]	\tilde{C}_e^- [F/g]
1	26	103	1.30	1.69	98	110
2	34	134	1.42	1.57	139	138
3	32	127	1.50	1.49	135	121
4	35	139	1.76	1.24	142	130
5	33	131	1.43	1.56	134	123

Tabelle 5.29: Spannungs- und spezifische Kapazitätswerte für die einzelnen Elektroden des mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks im Vergleich zu den ermittelten Werten aus der Messung des Gesamtsystems

Der deutliche Abfall des Elektrodenkapazitätswertes bei der dritten Aktivierungsstufe deutet auf eine Veränderung der Bulk-Leitfähigkeit hin, die näher im nachstehenden Kapitel 5.3.4 beleuchtet wird. Ebenfalls bleibt das Elektrodenkapazitätsniveau für alle Aktivkohlenstoffe aus dem Pechkoks deutlich unter den Werten des besten Aktivkohlenstoffs aus dem Petrolkoks mit über 170 F/g. Die Verknüpfung mit der Auswertung der Porenradienverteilungen (vgl. *Abbildung 5.85*) zeigt, dass der höchste spezifische Kapazitätswert für die Adsorption der BF_4^- -Ionen bei der vierten Aktivierungsstufe erreicht wurde, bei der die Gasadsorptionsauswertung nach *QSDFT* einen 43 %-igen Anteil des Mikroporenvolumens am Gesamtporenvolumen ergab. Ebenfalls wie beim Petrolkoks ist die Adsorption der kleineren Elektrolytionen wichtig und die maximale Gesamtkapazität wird von der kapazitiv niedrigeren Kathode kontrolliert. Für die Aktivkohlenstoffe aus dem Pechkoks konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das Maximum der spezifischen Kapazität bei den nahezu gleichen Volumenanteilen von Mikro- und Mesoporen erreicht wird. Jedoch weist dieses Material als einziges Oxidationen und Reduktionen bei der zyklischen Voltammetrie auf. Insgesamt bleiben sie aber alle deutlich unter dem Kapazitätsniveau der Petrolkoks-Aktivkohlenstoffe.

Anhand der Trennung der Adsorptionsvorgänge an Anode und Kathode konnte die zunächst unverstandene Abweichung von einer chronologischen Aufeinanderfolge der Aktivierungsstufen nun im Zusammenhang mit den Kennwerten der Gasadsorption und zyklischen Voltammetrie erklärt werden. Durch die Aktivierung mit Kaliumhydroxid kann die Struktur der Porosität im Mikro- und Mesoporenbereich dahin gehend eingestellt werden, dass für das jeweilige Material die maximale Kapazität erzeugt wird. Jedoch ob das maximale Kapazitätsniveau der Aktivkohlenstoffe aus einem Koks letztendlich bei 140 oder 170 F/g liegt, wird durch die Unterschiede in den grundlegenden Kohlenstoffeigenschaften bestimmt. Denn eine hohe Leitfähigkeit des Bulk-Kohlenstoffs lässt sich nicht direkt über die Aktivierung beeinflussen und erst die Kombination aus hoher Leitfähigkeit und „optimaler“ Porositätsstruktur lassen die Kapazität auf das höchste Niveau steigen.

Aus den unterschiedlichen Elektrodenkapazitäten ergeben sich somit auch für die fünf Aktivierungsstufen der Pechkoks-Versuchsreihe, sowohl an der Anode als auch an der Kathode, verschiedene Werte in Bezug auf die erreichte Energie und Leistung. Die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung ist für alle fünf Aktivmaterialien als Auftragung im *Ragone*-Diagramm in der *Abbildung 5.91* zu sehen. Die höchsten spezifischen Energie- und Leistungswerte sind dabei durch die Adsorption der BF_4^- -Ionen für den Aktivkohlenstoff der vierten Aktivierungsstufe zu verzeichnen. Bei der geringsten Strombelastung und einer langen Betriebszeit von 360 s erreicht dieses Pulver eine spezifische Elektrodenenergie von an die 40 Wh/kg, bei einer spezifischen Elektrodenleistung von an die 350 W/kg. Mit zunehmender Erhöhung des Stroms nimmt die Leistung deutlich zu, auf knapp über 3000 W/kg, bei gleichzeitig stark abfallender spezifischer Leistung auf unter 2 Wh/kg. Anders wie bei den Aktivmaterialien aus dem Petrolkoks, ist hier ein Aktivmaterial an der Anode für die Adsorption der kleineren BF_4^- -Ionen am besten, das einen Mikroporenanteil von 43 % und einen Mesoporenanteil von 57 % aufweist (vgl. *Tabelle 5.27*). Da sich lediglich der Ausgangsrohstoff verändert hat, muss auch darin die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse liegen.

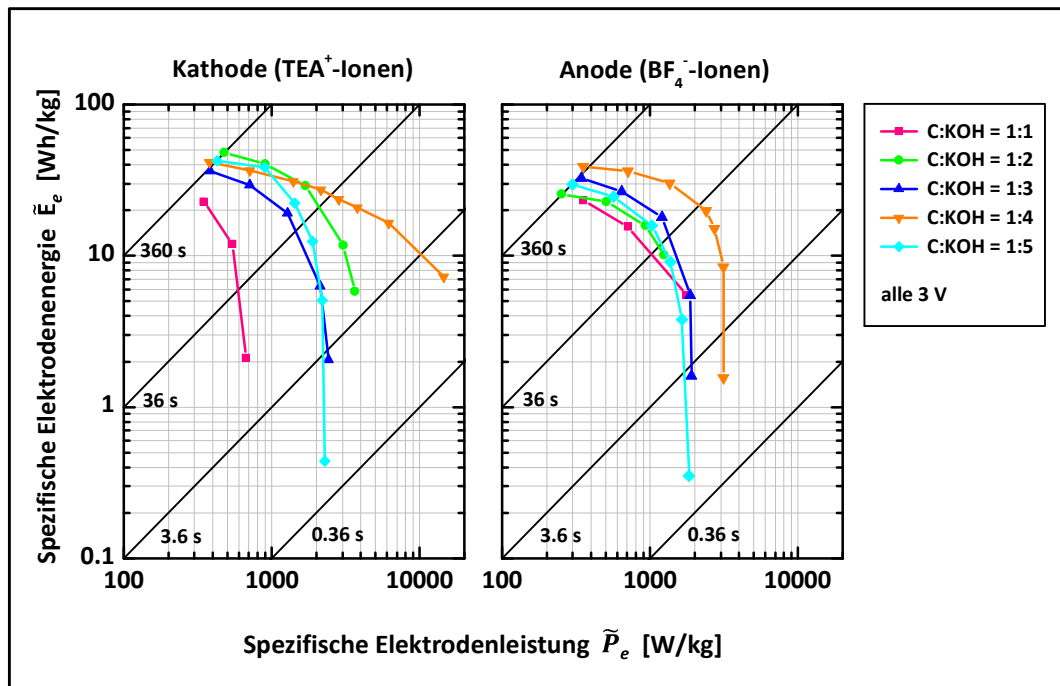


Abbildung 5.91: Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung in getrennter Auftragung für die Anode und Kathode aus dem galvanostatischen Zyklisieren mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) bis 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks

Wo beim einen Aktivkohlenstoff die BF₄⁻-Adsorption einen hochmikroporösen Kohlenstoff fordert, so ist es bei einem anderen Aktivkohlenstoff ein sowohl mikro- als auch mesoporöser Kohlenstoff, der die höchsten Energien und Leistungen erreicht. Auch auf der Seite der Kathode schneidet der Aktivkohlenstoff der vierten Stufe am besten ab, im Vergleich zu allen übrigen Aktivierungsstufen. Obwohl die spezifische Elektrodenenergie mit knapp über 40 Wh/kg bei sehr geringen Strömen unter denen der zweiten und fünften Aktivierungsstufe liegt, bleibt das Energieniveau als einziges sehr stabil über die Steigerung der spezifischen Elektrodenleistung von unter 400 W/kg auf über 10.000 W/kg. In der Auftragung der Kapazität für Anode und Kathode zeigte dieses Material starke Oxidationen und Reduktionen an der Kathode, wodurch auch dieser extrem hohe Leistungswert beeinflusst wird, obwohl es sich um eine andere Testzelle und somit auch andere Elektrodenpellets handelte. Die Werte lassen vermuten, dass generell bei dem Aktivkohlenstoffpulver der vierten Stufe pseudo-kapazitive Beiträge wirken. Alle übrigen Aktivmaterialien der Versuchsreihe bleiben mit ihren spezifischen Elektrodenleistungen unter dem Wert von 4000 W/kg bei gleich hoher Strombelastung. Die geringsten Energie- und Leistungswerte erreichte an beiden Elektroden das im gleichen Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zu Kaliumhydroxid aktivierte Material. Die anderen Gewichtsverhältnisse liegen jeweils im Zwischenbereich zu den höchsten Werten der vierten Aktivierungsstufe. Für die Versuchsreihe mit dem Pechkoks ist in allen Bereichen das Material der vierten Aktivierungsstufe am besten, was jedoch durch zusätzliche Oxidationen und Reduktionen zur normalen elektrostatischen Ionenanlagerung hervorgerufen wird.

5.3.4 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Die fünf durch chemische Aktivierung mit Kaliumhydroxid hergestellten Aktivkohlenstoffe aus dem Pechkoks wurden ebenfalls zur Charakterisierung des Widerstandsverhaltens in den elektrochemischen Testzellen mittels Impedanzspektroskopie im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN bei einer neutralen Vorspannung von 0 V vermessen. Die generierten Messdaten von Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanz wurden für alle fünf Aktivmaterialien im Nyquist-Diagramm in *Abbildung 5.92* aufgetragen. Dabei zeigen alle Kurvenverläufe ein ähnlich kapazitives Verhalten im Niederfrequenzbereich, aufgrund der Abweichungen vom Idealverhalten eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators. Den Verlauf mit der größten Steigung erreicht der Aktivkohlenstoff, der mit zwei Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids hergestellt wurde, gefolgt von den Aktivierungsstufen mit drei, vier, fünf und einem Gewichtsanteil. Die Adsorption der Elektrolytionen und folglich die Ausbildung der kapazitiven Doppelschicht erfolgt im Material der zweiten Aktivierungsstufe im höchsten Maß, im Vergleich zu den übrigen Materialien. Die Symbole des Einschubs der *Abbildung 5.92* zeigen vergrößert die Messdaten im Frequenzbereich von 1 – 100 kHz und die Linien entsprechen den mathematischen Fits der angepassten Halbkreise. Die Schnittpunkte der Halbkreis-Fits mit der x-Achse bei den geringeren Werten des Realteils der komplexen Impedanz entsprechen auch hier dem jeweiligen äquivalenten Serienwiderstand R_{ESR} und die Schnittpunkte bei den höheren Werten des Realteils entsprechen bekanntlich einem *Faraday'schen* Widerstand, der dem Kontaktwiderstand zwischen Metalleiter und Kohlenstoffelektrode zuzuordnen ist. Alle gefitteten Kreise beinhalten eine Verbreiterung nach *COLE-COLE*, wobei die Aktivierung im gleichen Massenverhältnis die größte Verbreiterung im Hochfrequenzbereich aufweist. Dies hat wiederum den geringsten Wert für den R_{ESR} zur Folge, wie in der *Tabelle 5.30* zu erkennen ist. Für alle höheren Aktivierungen fällt die Verbreiterung deutlich geringer aus, was in höheren Widerstandswerten für den R_{ESR} resultiert. Da sich der R_F konträr zum R_{ESR} verhält, ist dieser mit einem Wert von 0.79 Ω für die erste Aktivierungsstufe am höchsten, um dann für alle höheren Stufen auf Werte zwischen 0.30 – 0.37 Ω abzufallen, was einer Verringerung von über 50 % entspricht. Bekanntlich sind alle Messungen mit einem definierten Anpressdruck zwischen Metalleiter und Kohlenstoffelektrode durchgeführt worden, so dass die Werte des *Faraday'schen* Übergangswiderstands mit der Leitfähigkeit des Kohlenstoffmaterials in Verbindung gebracht werden können. Konsequenterweise müsste diese für die Aktivierungsverhältnisse von zwei und fünf Anteilen des Kaliumhydroxids die höchsten Werte aufweisen. Hierüber wird im folgenden Abschnitt die Umrechnung der Messdaten in die Leitfähigkeit σ' Aufschluss geben. Die Verlaufsform der Messdaten im Hochfrequenzbereich zeigt wie bereits bei der chemischen Aktivierung des Petrolkokes, dass eine Aktivierung im gleichen Massenverhältnis zunächst leicht zugängliche Poren, wie Schlitz- und Zylinderporen generiert und erst bei höheren Aktivierungsverhältnissen sich das Porennetzwerk immer weiter verzweigt und sich auch schwer zugängliche Flaschenhalsporen bilden.

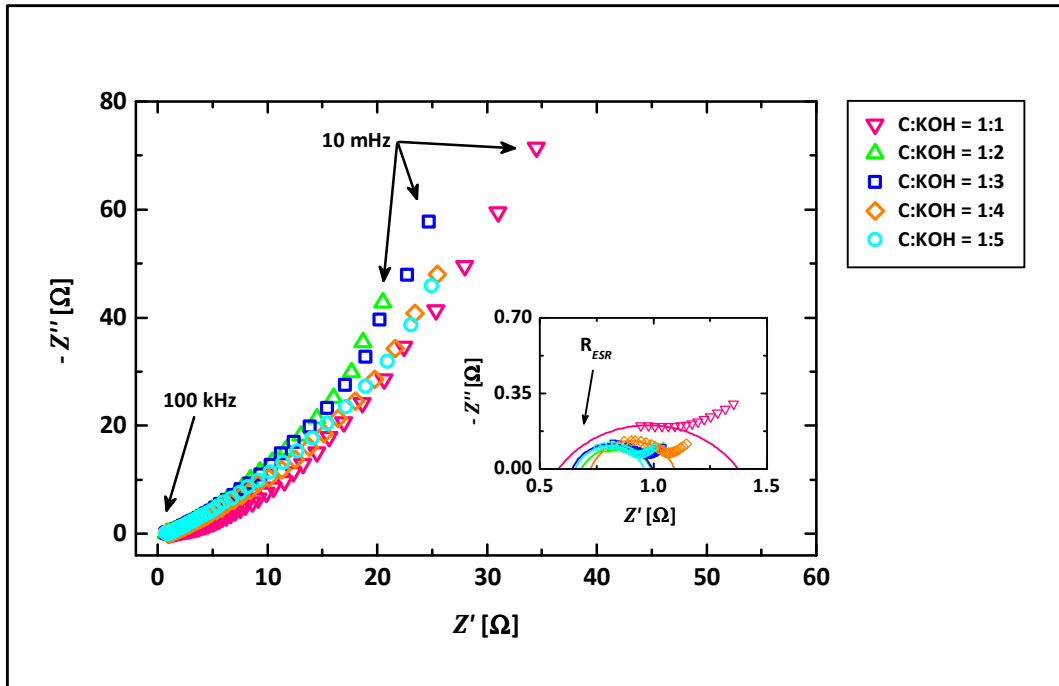


Abbildung 5.92: Nyquist-Plot im gesamten Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz bei einer neutralen Vorspannung von 0 V in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks; Einschub: Frequenzbereich 1 – 100 kHz, die Symbole entsprechen den Messdaten und die Linien einem Halbkreis-Fit

C : KOH [wt.]	$R_{ESR} (R_{Bulk}) [\Omega]$	$R_F (R_{RC1}) [\Omega]$
1 : 1	0.58	0.79
1 : 2	0.68	0.31
1 : 3	0.64	0.35
1 : 4	0.72	0.37
1 : 5	0.66	0.30

Tabelle 5.30: Die aus den Halbkreis-Fits ermittelten Werte für den äquivalenten Serienwiderstand R_{ESR} (bzw. R_{Bulk}) und den Faraday'schen Widerstand R_F (bzw. R_{RC1}) für den chemisch mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks

Die Umrechnung der komplexen Impedanz in ihre geometrieunabhängigen Größen, der dielektrischen Konstante ε' und dem dielektrischen Verlust ε'' , sowie die Berechnung der Leitfähigkeit in der Einheit [S/cm] sind in der *Abbildung 5.93* für die fünf Aktivkohlenstoffe aus dem Pechkoks zu sehen. Dabei sind die Messdaten als Symbole und die Fits des Ersatzschaltbildes, bestehend aus zwei RC-Gliedern, als Linien dargestellt. Das dielektrische Antwort-

verhalten ähnelt in seinem Verlauf allen bisher dargestellten Verläufen der chemisch aktivierten Kohlenstoffe aus der Braunalge *Lessonia nigrescens* und dem Petrolkoks. Die dielektrische Konstante ε' offenbart im Frequenzbereich von $10^4 - 10^5$ Hz das obere Plateau der Relaxationsstufe einer Orientierungspolarisation und im direkten Anschluss daran bei geringeren Frequenzen zeigt sich eine stark nach *COLE-COLE* verbreiterte Relaxationsstufe einer Grenzflächenpolarisation. Der Wendepunkt der Stufe befindet sich dabei ungefähr zwischen den Frequenzen von $10^2 - 10^3$ Hz. Bei diesem Frequenzwert des Wendepunkts in der Relaxationsstufe sollte sich im dielektrischen Verlust ε'' ein Maximum ergeben, doch auch hier kommt die starke Verbreiterung nach *COLE-COLE* zum Tragen, so dass kein genau definierbarer Peak in der Auftragung von ε'' zu erkennen ist. Der Niederfrequenzbereich der dielektrischen Konstante ε' ist zur besseren Identifizierung der Aktivierungsstufen im oberen Einschub der *Abbildung 5.93* zu sehen, wobei die Bezifferung den jeweiligen Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids angibt. Bei einer Frequenz von 0.1 Hz liegen alle Konstanten im Bereich von kolossalen dielektrischen Konstanten, wobei der Aktivkohlenstoff der zweiten Aktivierungsstufe den höchsten Wert von $9.2 \cdot 10^{10}$ erreicht. Danach folgen die Materialien der Aktivierungsstufen fünf, vier, drei und eins. Auch innerhalb der Leitfähigkeit ist deutlich der Einbruch ihrer Werte von über 0.04 S/cm ab der Wendepunktfrequenz in ε' bzw. Maximumfrequenz in ε'' , durch das Verhalten eines finalen Blockings, zu erkennen. Der untere Einschub der *Abbildung 5.93* zeigt dazu die Leitfähigkeitsverläufe für die fünf charakterisierten Aktivkohlenstoffe für die kleinen Frequenzen von $10^{-1} - 1$ Hz. Hier ist die Aufeinanderfolge der Aktivierungsstufen absolut identisch mit der ihrer dielektrischen Konstante ε' . Die Leitfähigkeitswerte sind in diesem Frequenzbereich der Kapazitätsgenerierung mit Werten um die 16 mS/cm am höchsten, für das Testsystem mit dem Aktivkohlenstoff des Verhältnisses C : KOH = 1 : 2 [wt.]. Da eine gute Leitfähigkeit im Bulkmaterial unabdingbar ist für eine hohe Anzahl an adsorbierten Elektrolytionen, bestätigen diese Ergebnisse die ermittelten Kapazitätswerte aus der getrennten Untersuchung der Anode und Kathode. Denn dabei ergaben sich die höchsten spezifischen Kapazitätswerte für das Kohlenstoffpulver der zweiten und fünften Aktivierungsstufe, die hier bei der Dielektrik beide eine nahezu gleich hohe Leitfähigkeit bei 1 Hz zeigen. Gut erkennbar ist in dieser Auftragung auch, dass die Simulation mit Hilfe des einfachen Ersatzschaltbildes zweier verteilter RC-Glieder im Bereich der niedrigen Frequenzen nicht sehr gut mit den Messdaten übereinstimmt. Dies rührt von der Tatsache her, dass bei diesem Fit-Modell das Element einer Warburg-Impedanz für diffusionskontrollierte Elektrodenvorgänge vollständig fehlt. Denn die Anwendung eines Ersatzschaltbildes, mit dem äquivalenten Serienwiderstand in Reihe geschaltet mit zwei RC-Gliedern und einer Warburg-Impedanz liefert durch die Demonstrations-Software *ZSimpWin 3.30d* folgenden Unterschied: nur das zusätzliche Warburg-Element erreicht eine Annäherung der Fits an die Messdaten im untersten Frequenzbereich und ohne Warburg-Element kann keine exakte Übereinstimmung der Messdaten und dem mathematischen Modell erreicht werden.

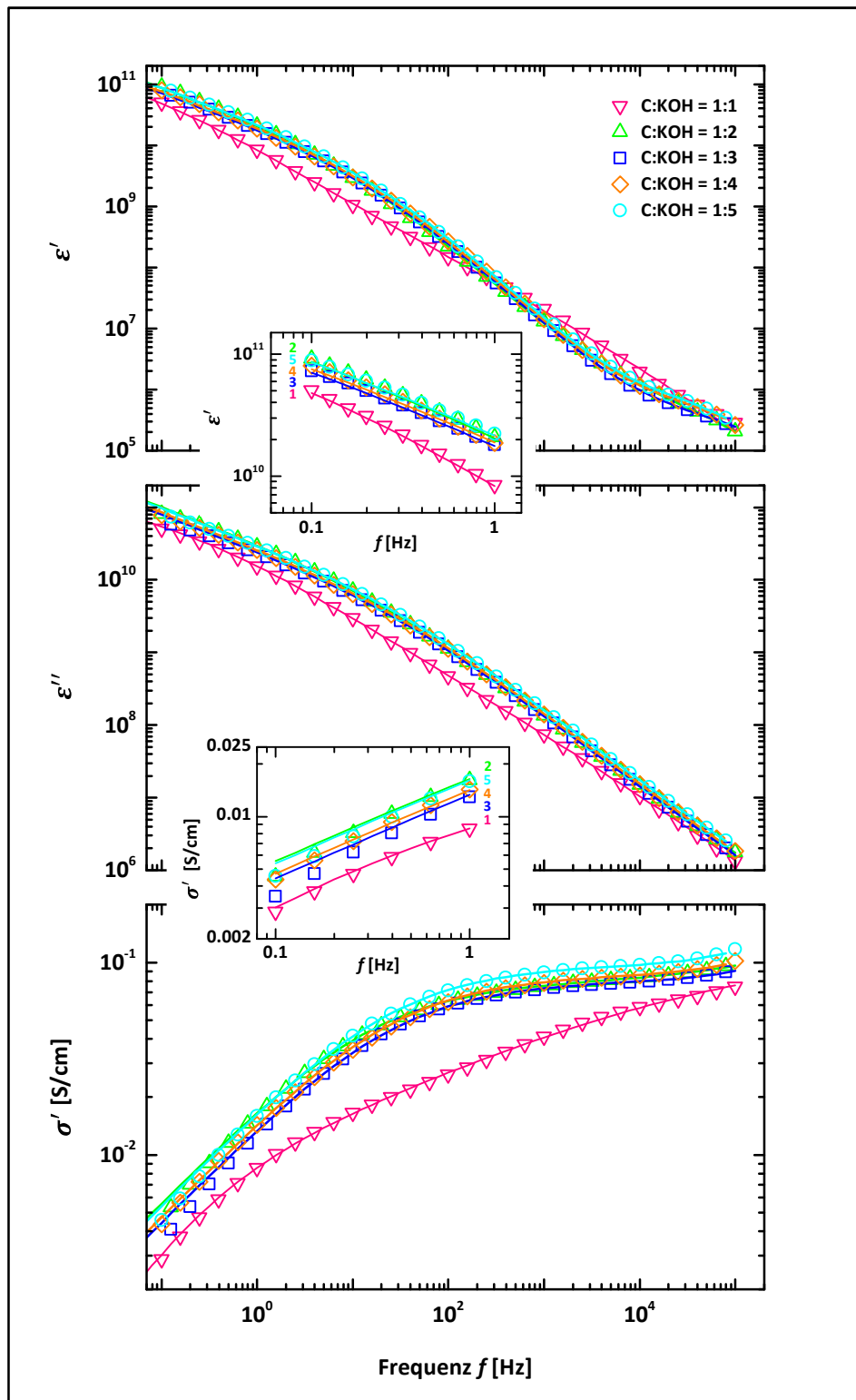


Abbildung 5.93: Die frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' , der dielektrische Verlust ϵ'' und die Leitfähigkeit σ' für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks im Elektrolyt 1M TEABF₄/AN; die Symbole entsprechen den Datenpunkten und die Linien den Fits; Einschübe: Abhängigkeiten von ϵ' und der Leitfähigkeit σ' bei Frequenzen von 0.1 – 1 Hz, die Bezifferung gibt den Massenanteil des Kaliumhydroxids an

Für die Aktivierungsstufen zwei bis fünf aus der Versuchsreihe des Pechkoks wurden ebenfalls die Kapazitätswerte aus den Fitparametern für das verteilte RC-Glied des Blocking-Prozesses im Inneren der porösen Kohlenstoffelektrode berechnet. Die Werte sind im Vergleich zu den spezifischen Elektrodenkapazitäten aus der zyklischen Voltammetrie in Abhängigkeit der BET-Oberfläche in der *Abbildung 5.94* dargestellt. Die zusätzliche Bezifferung gibt dabei den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an.

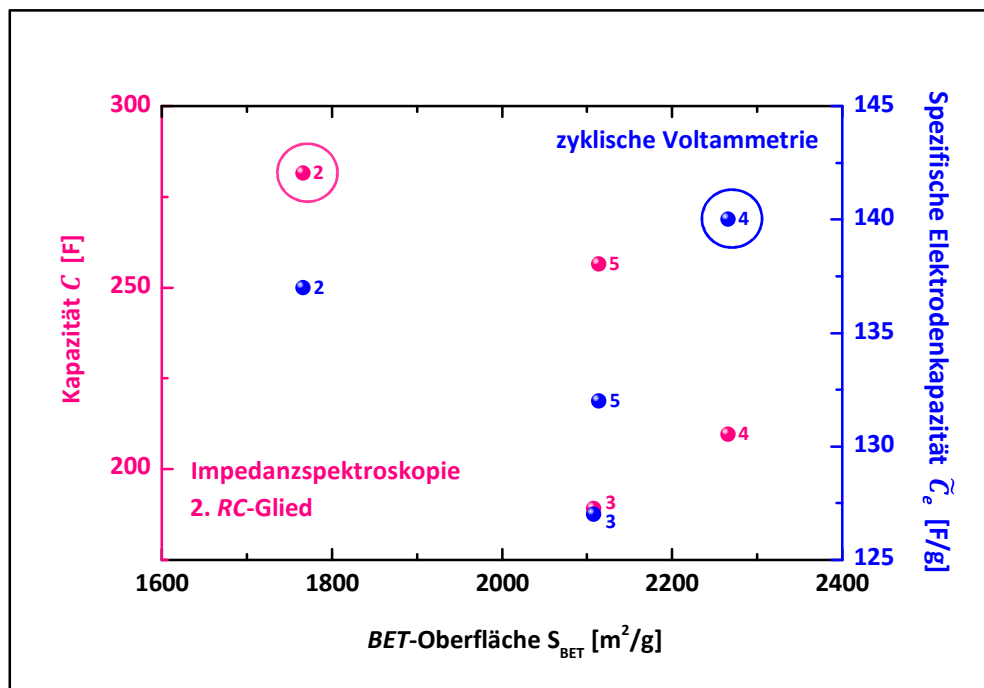


Abbildung 5.94: Vergleich des Verlaufs der Kapazitätswerte in Abhängigkeit der BET-Oberfläche aus dem Messdatenfit der Impedanzspektroskopie für das 2. RC-Glied und der zyklischen Voltammetrie für den chemisch mit Kaliumhydroxid aktivierten Pechkoks im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN; die Bezifferung gibt den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an und die Kreise markieren die höchsten Kapazitätswerte

Die spezifischen Kapazitätswerte aus der zyklischen Voltammetrie zeigen dabei bereits nach der zweiten Aktivierungsstufe einen Einbruch der Kapazität auf die dritte Aktivierungsstufe, um dann erneut in der vierten Aktivierungsstufe stark anzusteigen, in der sich auch zusätzlich die BET-Oberfläche erhöht hat. In der fünften Aktivierungsstufe bricht dann sowohl die spezifische Elektrodenkapazität als auch die Oberfläche ein. Erstmals im Vergleich der beiden Messmethoden, zeigt sich innerhalb dieser Versuchsreihe ein deutlicher Unterschied im Ergebnis. Das Aktivmaterial der vierten Aktivierungsstufe wird dabei nur mit einer leicht höheren Kapazität als die dritte Aktivierungsstufe bestimmt und liegt deutlich unter den Materialien der zweiten und fünften Aktivierungsstufe. Bis auf diese Abweichung ähneln sich die Verläufe doch sehr stark, die dritte Stufe schneidet am schlechtesten ab und das Material der fünften Stufe liegt unterhalb der zweiten Stufe. Lediglich zeigt die zyklische Voltammetrie

die höchste Kapazität für das Aktivkohlenstoffmaterial aus der Aktivierung im Verhältnis C : KOH = 1 : 4 [wt.] und die Impedanzspektroskopie zeigt den höchsten erreichten Wert für die Aktivierung im Verhältnis C : KOH = 1 : 2 [wt.]. Tendenziell besteht die Vermutung, dass hier die Bestimmung über das Wechselstromverfahren das richtige Ergebnis zeigt, denn bei der separaten Betrachtung, der Anoden- und Kathodenkapazität (vgl. Kapitel 5.3.3) ergab sich innerhalb der Dreieckspannungsmethode ein sehr hoher pseudo-kapazitiver Beitrag für das Aktivmaterial der vierten Aktivierungsstufe, was für den Kohlenstoff der zweiten Stufe nicht zu beobachten war. Da Redox-Reaktionen für die Lebensdauer und den Betrieb eines *EDLCs* nicht erwünscht sind, werden hier die besseren Materialeigenschaften für die Anwendung eher dem im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 2 aktivierten Pechkoks zugeschrieben. Somit ergaben auch hier die berechneten Fit-Kapazitäten in nahezu allen Aktivierungsstufen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten aus der zyklischen Voltammetrie.

5.4 ACETYLENKOKS

5.4.1 GASADSORPTIONSANALYSE

Neben den Rohstoffen der Braunalge, dem Petrol- und Pechkoks wurde zudem ein Koks aus der Acetylenherstellung als Ausgangsmaterial für die chemischen Aktivierungen mit Kaliumhydroxid-Pulver verwendet. Das Pulver lag mit einer sehr feinen Partikelgröße von 90 % unter $5.8\ \mu\text{m}$ vor. Die Ofenbedingungen für die Durchführung der Aktivierung wurden identisch zu den Aktivierungen der Kokse gewählt, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Endtemperatur wurde mit einer Heizrate von $5\ \text{K/min}$ erreicht und lag bei 850°C , diese wurde für 15 min gehalten und das inerte Spülgas Stickstoff für den Ofenraum wurde mit einem Fluss von $2\ \text{L/min}$ für die gesamte Dauer des Versuchs eingeleitet. Der Acetylenkoks wurde ebenfalls in unterschiedlichen Massenverhältnissen (bzw. molaren Verhältnissen) von $\text{C} : \text{KOH} = 1 : 1$ bis $\text{C} : \text{KOH} = 1 : 5$ aktiviert. Als ersten Schritt wurden alle Aktivkohlenstoffpulver der Gasadsorptions-Analyse unterzogen. Die dabei aufgenommenen Isothermen der Stickstoffadsorption bei $77\ \text{K}$ sind für alle fünf Materialien in der *Abbildung 5.95* zu sehen. Der Einschub zeigt zusätzlich die Abhängigkeit der Oberflächenwerte nach der *BET*-Theorie und der *QSDFT* von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxidpulvers. Die Menge des adsorbierten Volumens ist in Abhängigkeit der geringsten bis zur höchsten Aktivierungsstufe gestaffelt. Je mehr Kaliumhydroxid dem Kokspulver beigemischt wurde, desto poröser wurde der Kohlenstoff und umso mehr Messgas konnte adsorbiert werden. Im Umkehrpunkt der Adsorption zur Desorption, bzw. aus dem Messpunkt bei dem höchsten Relativdruck von nahezu dem Wert 1, kann das Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* ermittelt werden, das kontinuierlich mit dem Gewichtsanteil des Kaliumhydroxids zunimmt. Auffällig ist dabei, dass der finale Anstieg des adsorbierten Volumens bei der fünften Aktivierungsstufe am größten ist. Da allerdings der Desorptionsast mit dem Adsorptionsast geschlossen verläuft, ist der Anstieg dem Zwischenkornvolumen und keinen Poren zuzuordnen. Mit steigender Aktivierungsstufe nimmt die Schüttdichte des Pulvers erheblich ab, wodurch die Partikel zudem immer kleiner werden, wodurch das Zwischenkornvolumen zunehmen kann. Zusätzlich zeigen auch die anderen vier Isothermen kein Hystereseverhalten der Desorption, was größere Meso- und auch Makroporen ausschließt. Doch wie auch bei den aktivierten Koks ist die Verschiebung des „Isothermen-Knies“ mit zunehmender Aktivierungsstufe zu höheren Relativdrücken erkennbar. Bei dem zu gleichen Teilen aktivierten Pulver liegt dieses noch bei einem Relativdruck von unter 0.05 und besitzt eine eindeutige Knieform mit einem Winkel von an die 90° . Im Vergleich dazu ist die Verlaufsform der Isothermen für die hochaktivierten Materialien sehr abgeflacht mit einem Winkel von über 90° und der Übergang in das Plateau des adsorbierten Gasvolumens ist keinem genauen Relativdruck mehr zuzuordnen. Es folgt ein schleichender Übergang von der Ausbildung der Monoschicht in den kleinsten Poren zur Ausbildung des Isothermen-Plateaus bei den mittleren Relativdrücken. Dieses Phänomen ist vermutlich erneut über die Zunahme der kleinsten Mesoporen mit steigender Aktivierungsstufe erklärbar, denn bei einem geringen molaren Verhältnis von $\text{C} : \text{KOH} = 1 : 0.2$ bilden sich die kleinsten Mikroporen im Kohlenstoffgerüst aus. Erst mit noch mehr verfügbarem Kaliumhydroxid werden diese kleinsten Poren stufenweise aufgeweitet und es bilden sich neben den Mikro-

poren auch kleine Mesoporen, worüber die Porenradienverteilungen der Materialien an späterer Stelle Aufschluss geben werden. Da das adsorbierte Volumen mit der Aktivierungsstufe gestaffelt ist, zeigt auch der Einschub eine kontinuierliche Zunahme der Oberfläche nach beiden Auswertemodellen mit steigendem Massenanteil des Kaliumhydroxids. Innerhalb der Versuchsreihe ist dabei kein eindeutiges Maximum zu erkennen. Die Aktivierung im Verhältnis C : KOH = 1 : 5 [wt.] erzielt den höchsten Oberflächenwert nach *BET* von 2380 m²/g und nach *QSDFT* von 1937 m²/g. Jede gesteigerte Aktivierung erzielt zwar eine Erhöhung der Oberfläche, jedoch die prozentuelle Steigerung wird mit immer höherer Aktivierung weniger. Wo die Veränderung des Kaliumhydroxids von ein auf zwei Gewichtsanteilen eine Erhöhung des *BET*-Werts um 70 % realisiert, ermöglicht ein Unterschied von vier auf fünf Gewichtsanteilen nur noch eine Steigerung um 2.5 %. Der Kurvenverlauf der Oberflächenzunahme von dem eingesetzten Massenanteil des Kaliumhydroxids flacht nach einer starken Steigung zu Beginn wieder ab, was ein Sättigungsplateau des Oberflächenwerts bzw. einen Einbruch der Oberfläche vermuten lässt.

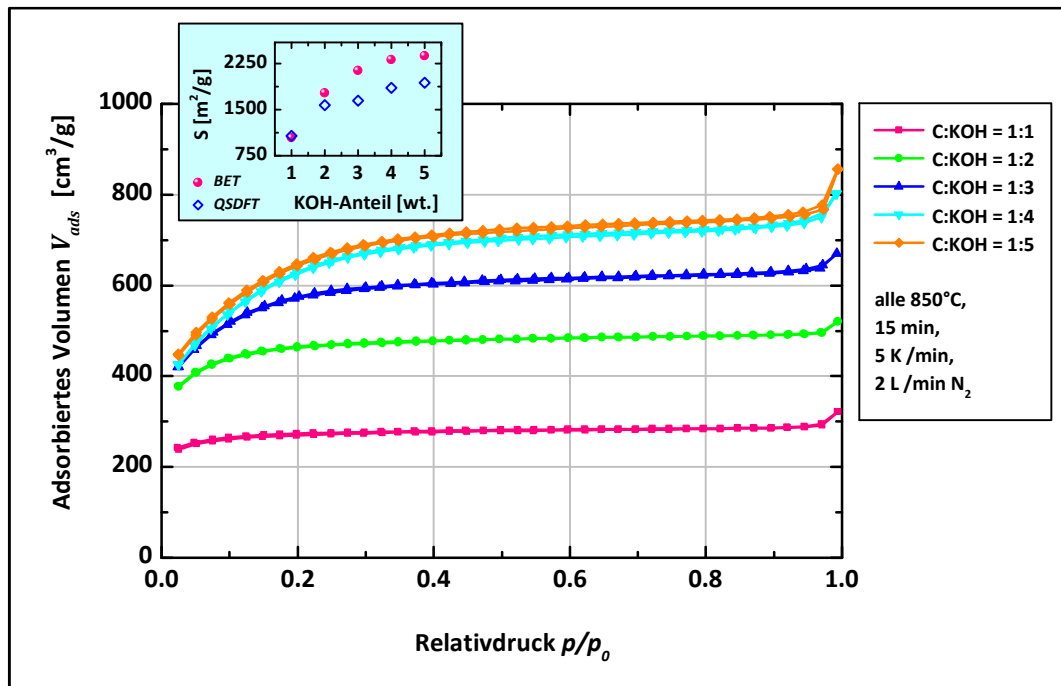


Abbildung 5.95: *N₂-Isothermen für den aktivierten Acetylenkoks in Abhängigkeit der Massenanteile des Kaliumhydroxids; Einschub: Abhängigkeit der Oberfläche nach BET und QSDFT von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids*

Das aus der Stickstoff-Isotherme bestimmte Gesamt- und Mikroporenvolumen nach *Gurvich*, der *V-t*-Methode und der *QSDFT* („equilibrium transition kernel“ für Schlitz- und Zylinderporen für die *N₂*-Isotherme bei 77 K), ist in *Abbildung 5.96* in Abhängigkeit der *BET*-Oberfläche aufgetragen. Die zusätzliche Bezifferung der Messpunkte gibt den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids zur Aktivierung des Acetylenkoks an und ermöglicht eine genaue

Zuordnung zu allen weiteren Materialeigenschaften. Der Einschub zeigt dabei das Mikro- und Mesoporenvolumen nach der *QSDFT* in Abhängigkeit des verwendeten Massenanteils des Kaliumhydroxids. Das Gesamtporenvolumen nach *Gurvich* und auch nach der *QSDFT* steigt leicht exponentiell mit zunehmender Aktivierung und konnte im Verlauf der Versuchsreihe nach beiden Auswertemodellen um mehr als 160 % gesteigert werden. Das nach der *V-t*-Methode bestimmte Mikroporenvolumen zeigt auch wie bei den beiden vorangegangenen Koksen sehr hohe Werte, die jeweils nahe an dem Wert des Gesamtporenvolumens nach *Gurvich* liegen. Da die Isothermenverläufe (vgl. *Abbildung 5.95*) erneut auf kleinste Mesoporen schließen lassen, wird das Volumen dieser Poren bei der Berechnung nach diesem hinterlegten Modell fälschlicherweise wieder zu dem Mikroporenvolumen addiert. Die moderne *QSDFT* zeigt durch ihre genaue Unterscheidung zwischen Mikro- und Mesoporen, dass das Mikroporenvolumen sich bereits ab der zweiten Aktivierungsstufe deutlich vom Gesamtporenvolumen unterscheidet. Der prozentuale Anteil fällt von 90 % zu Beginn, über 82 %, 66 % auf 51 % vom Gesamtporenvolumen ab und steigt bei der letzten Aktivierung mit einem fünfmal so hohen Massenanteil des Kaliumhydroxids wieder leicht um 3 % an. Ergänzend sind die Werte der Auswertungen nach den unterschiedlichen Modellen aus der Gasadsorption in der *Tabelle 5.31* dargestellt.

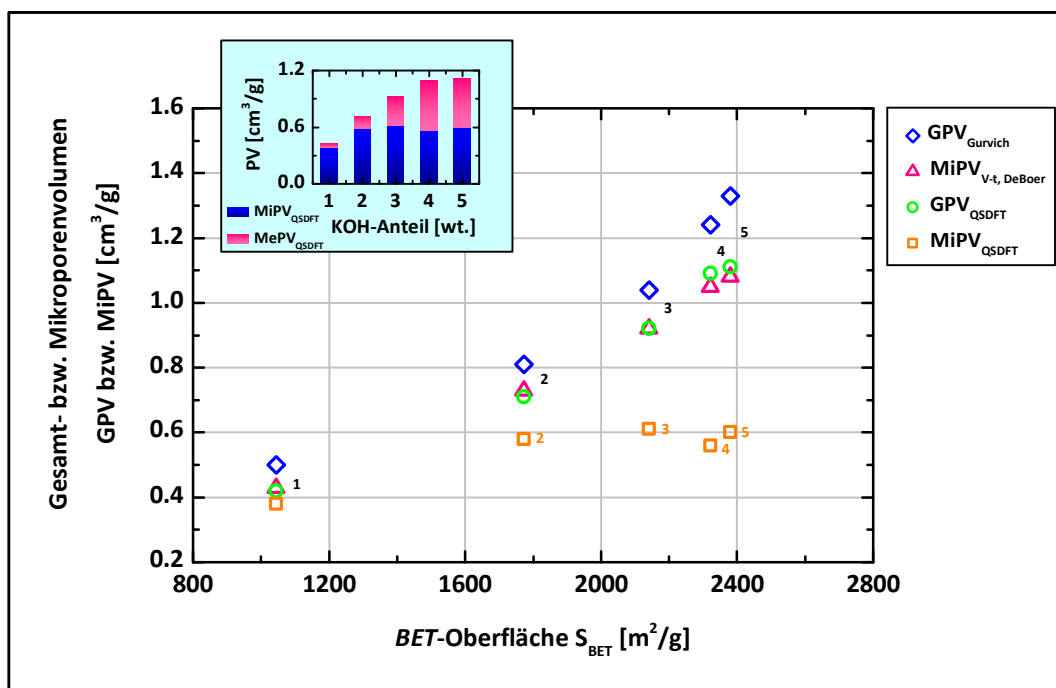


Abbildung 5.96: Abhängigkeit des Gesamt- und Mikroporenvolumens von der BET-Oberfläche für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks; Bezifferung: Massenanteil des Kaliumhydroxids; Einschub: Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens nach der *QSDFT* von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids

KOH [wt.]	KOH [mol]	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	GPV_{Gurvich} [cm ³ /g]	GPV_{QSDFT} [cm ³ /g]	$MiPV_{V,t, \text{DeBoer}}$ [cm ³ /g]	$MiPV_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$MePV_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$MiPO_{V,t, \text{DeBoer}}$ [m ² /g]	$MiPO_{\text{QSDFT}}$ [m ² /g]
1	0.21	1045	1075	0.50	0.42	0.43	0.38 (90 %)	0.04 (10 %)	1033	1029 (96 %)
2	0.43	1773	1576	0.81	0.71	0.74	0.58 (82 %)	0.13 (18 %)	1755	1374 (87 %)
3	0.64	2142	1652	1.04	0.92	0.93	0.61 (66 %)	0.31 (34 %)	2107	1231 (75 %)
4	0.86	2323	1855	1.24	1.09	1.05	0.56 (51 %)	0.53 (49 %)	2265	1206 (65 %)
5	1.07	2380	1937	1.33	1.11	1.09	0.60 (54 %)	0.51 (46 %)	2324	1300 (67 %)

Tabelle 5.31: Gasadsorptionswerte für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks

Die Porenradienverteilungen für den unterschiedlich aktivierten Acetylenkoks geben genauere Einblicke in die Porosität der Aktivkohlenstoffe. *Abbildung 5.97* zeigt die Mikroporenradienverteilungen aus der für jedes Material aufgenommenen CO₂-Isotherme bei 273 K, ermittelt durch die *NLDFT* für Schlitzporen, und die Mesoporenradienverteilungen aus der jeweils aufgenommenen N₂-Isotherme bei 77 K ausgewertet mit dem *QSDFT* – „equilibrium transition kernel“ für Schlitz- und Zylinderporen. Der Einschub der Mesoporenradienverteilung zeigt vergrößert den Bereich der kleinsten Mesoporen mit einem Radius zwischen 1 – 3 nm. Die Mikroporenradienverteilungen zeigen im Bereich eines Porenradius bis 0.7 nm für alle fünf Kohlenstoffe exakt drei charakteristische Peaks bei 0.18 nm, 0.26 nm und 0.41 nm. Die am schwächsten aktivierte Probe besitzt den geringsten Anteil der zugänglichen Mikroporen mit einem Durchmesser von 0.52 nm und 0.82 nm, sowie auch der kleinsten Mesoporen mit einem Durchmesser von 2.2 nm. Dagegen scheint der Aktivkohlenstoff, der mit einem vierfachen Gewichtsanteil des Kaliumhydroxids im Vergleich zum Acetylenkoks aktiviert wurde, bei beiden Verteilungen den höchsten Anteil der Mikro- und Mesoporen zu besitzen. Denn für die Mikroporen sind alle drei Porenklassen mit den Radien 0.18 nm, 0.26 nm und 0.41 nm durch die höchsten Peaks vertreten und auch bei der Mesoporenradienverteilung bis zu einem Radius der Poren von 3.0 nm, ist dies der Fall. Allerdings sollte man sich hier nicht auf die optische Darstellung der Verteilungen verlassen, da hier ein *NLDFT*-Plot mit einem *QSDFT*-Plot von unterschiedlichen Adsorbentien verglichen wird. Beispielsweise liegt das Mikroporenvolumen aus der CO₂-Isotherme bis zu einem Porenradius von 0.74 nm bei einem Wert von 0.43 cm³/g, wobei der Wert aus der N₂-Isotherme bis zu dem gleichen Radius bei 0.50 cm³/g liegt. Die *QSDFT*-Auswertung kalkuliert somit einen um 16 % höher liegenden Wert. Für die exakte Bestimmung der Volumenwerte für die Mikro- und Mesoporen sollten trotzdem die Werte der *QSDFT* aus der N₂-Isotherme herangezogen werden, denn die Berechnung deckt den gesamten Mikro- und Mesoporenbereich ($r_p \leq 25$ nm) ab. Diese Auswertung zeigt (vgl. *Tabelle 5.31*), dass das Gesamtporenvolumen für die vierte und fünfte Aktivierungsstufe nahezu identisch ist mit Werten von 1.09 cm³/g und 1.11 cm³/g. Das heißt, dass die *NLDFT* beim Messgas des Kohlenstoffdioxids optisch mehr Volumen für die Mikroporen darstellt, was aber die *QSDFT* beim Messgas Stickstoff im Vergleich zu den anderen Materialien relativiert. Im vergrößerten Mesoporenbereich ist auch sehr gut die kontinuierliche Zunahme und Verbreiterung des Peaks mit zunehmender Aktivierungsstufe zu erkennen, wobei sich die mit

vier oder fünf Anteilen aktivierten Materialien nicht mehr wesentlich voneinander unterscheiden. Das Peak-Maximum wandert von einem Radius von 1.14 nm zu Beginn, über 1.26 nm zu 1.35 nm und zugleich nimmt die Peakschärfe durch eine Verbreiterung zu den größeren Radien hin ab. Mit steigendem Aktivierungsgrad wird der Durchmesser der kleinen Mesoporen zu größeren verschoben, aufgrund des höheren Anteils des Kaliumhydroxids. Je mehr Kaliumhydroxidpulver dem Acetylenkokspulver für die Aktivierung beigemischt wurde, desto größer wird der Anteil und der Radius der Mesoporen. Alle wichtigen Kennwerte aus der Analyse der Gasadsorption zu den Mikro- und Mesoporen sind ebenfalls der *Tabelle 5.31* zu entnehmen.

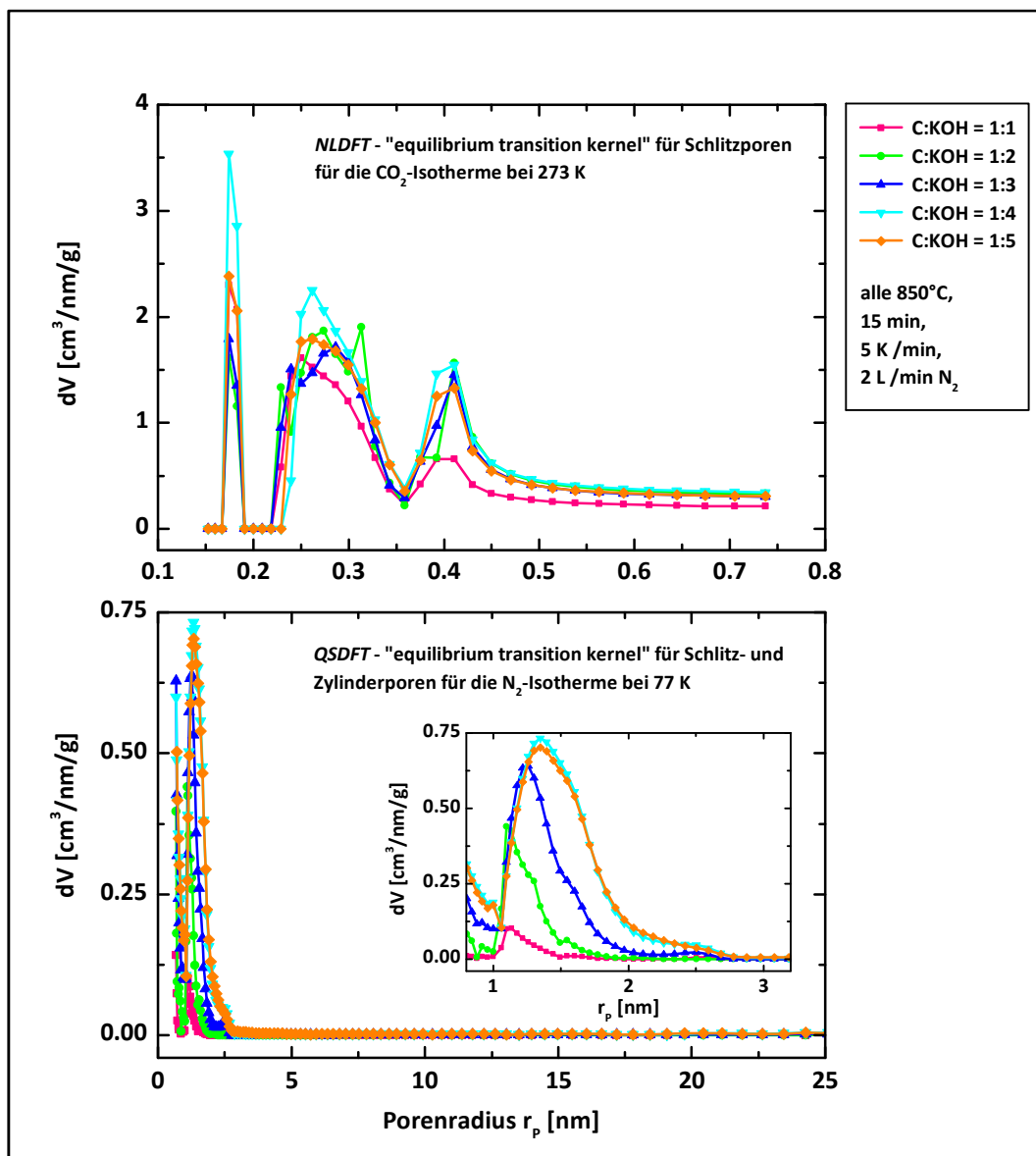


Abbildung 5.97: Die Porenradienverteilungen (differenzielles Volumen) der Mikro- (oben) und Mesoporen (unten) für den aktivierten Acetylenkoks in Abhängigkeit des Massenanteils des Kaliumhydroxids; Einschub: Porenradienverteilung im Bereich der kleinsten Mesoporen von 1 – 3 nm

5.4.2 ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF₄/AN

Im Anschluss an die Untersuchungen mit der Gasadsorption wurden alle fünf Aktivkohlenstoffe zu Elektrodenpellets präpariert und im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN vermessen. Die *Abbildung 5.98* zeigt die aus der zyklischen Voltammetrie bestimmten Werte der spezifischen Elektrodenkapazität in Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens nach der *QSDFT*. Das Mikroporenvolumen steigt dabei von 0.38 cm³/g zu Beginn, auf 0.61 cm³/g bis zur dritten Aktivierungsstufe, fällt dann leicht ab auf 0.56 cm³/g, um dann bei der fünften Stufe wieder erneut leicht anzusteigen auf 0.60 cm³/g. Allerdings im Zusammenhang mit dem Gesamtporenvolumen, das kontinuierlich von 0.42 cm³/g auf 1.11 cm³/g ansteigt, fällt der prozentuale Anteil der Mikroporen von 90 %, über 82 %, 66 % auf 51 % ab und steigt dann wieder 3 %. Das heißt, das Mikroporenvolumen hat bei der höchsten Kapazität von 160 F/g den geringsten Anteil am Gesamtporenvolumen. Im Vergleich dazu steigt das Mesoporenvolumen von 0.04 cm³/g zu Beginn, auf das Maximum von 0.53 cm³/g bei der vierten Aktivierungsstufe. Prozentual zum Gesamtporenvolumen entspricht dies einer Steigerung von 10%, über 18 %, 34 % auf 49 % und dann fällt es wieder um 3 % ab. Das heißt, das Mesoporenvolumen besitzt bei der höchsten Kapazität den höchsten Anteil am gesamten Volumen der generierten Porosität. Auffällig ist auch, dass innerhalb der Versuchsreihe das Mesoporenvolumen nie den Wert des Mikroporenvolumens übersteigt, wie es deutlich bei den Aktivkohlenstoffen aus dem Petrol- und Pechkoks der Fall war. Aber identisch ist das Verhalten der Kapazitätsmaximierung, denn die höchste spezifische Kapazität wird erreicht, wenn die prozentualen Werte der beiden Porenklassen jeweils nahezu 50 % der gesamten Porosität einnehmen. Das Mikroporenvolumen liegt dabei leicht höher mit 51 % und das Mesoporenvolumen entspricht den restlichen 49 %.

Auch die aufgetragenen CV-Kurven der fünf Aktivkohlenstoffe in *Abbildung 5.99* zeigen eine deutliche Steigerung der spezifischen Elektrodenkapazität von einem im Verhältnis C : KOH = 1 : 1 [wt.] aktivierten Acetylenkoks zu den vier höher aktivierten Proben. Geringfügig unter den Maximalwerten bleibt die zweite Stufe der Aktivierung von der Gruppe der zu drei, vier und fünf Anteilen aktivierten Materialien. Trotz immer höherem Gesamtporenvolumen und höherer Oberfläche können die hinzu kommenden kleinen Mesoporen keine deutliche Kapazitätzunahme durch Ionenadsorption generieren. Rein optisch zeigen die Kurvenverläufe ab dem zweiten Aktivierungsgrad einen gleichbleibenden Widerstand des Elektrodenmaterials, der sich im Vergleich zur ersten Aktivierungsstufe leicht verschlechtert hat. Ein tabellarischer Überblick über die spezifische Elektrodenkapazität, die Pellettdichte und die daraus ermittelte volumetrische Elektrodenkapazität ist ergänzend in *Tabelle 5.32* angegeben.

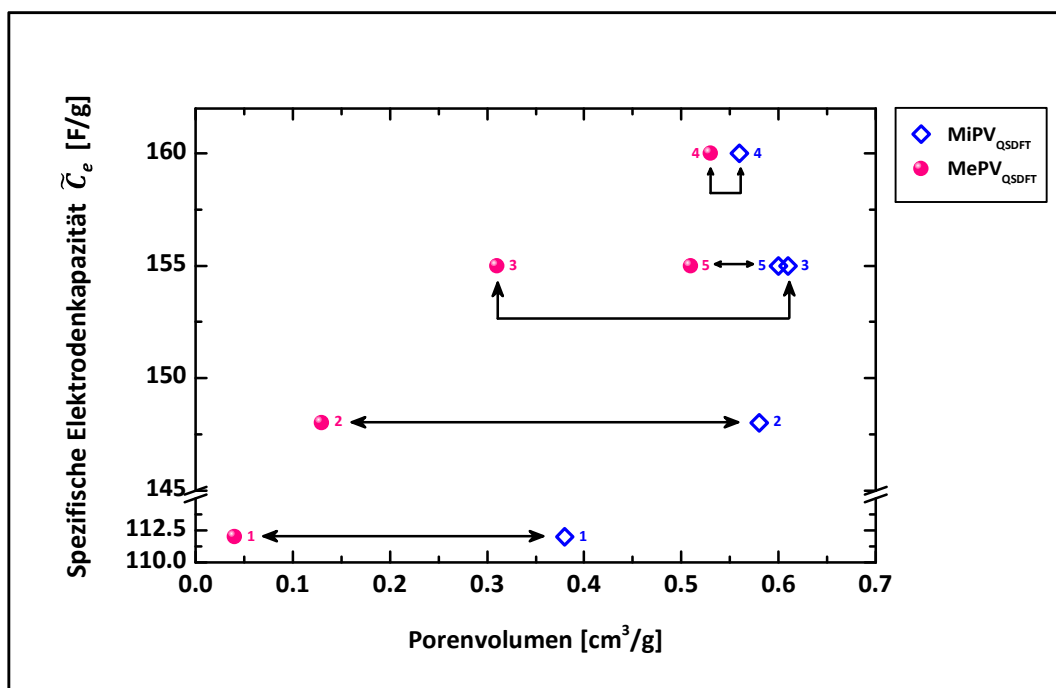


Abbildung 5.98: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von dem Mikro- und Mesoporenvolumen nach der QSDFT für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks; Bezifferung: Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids

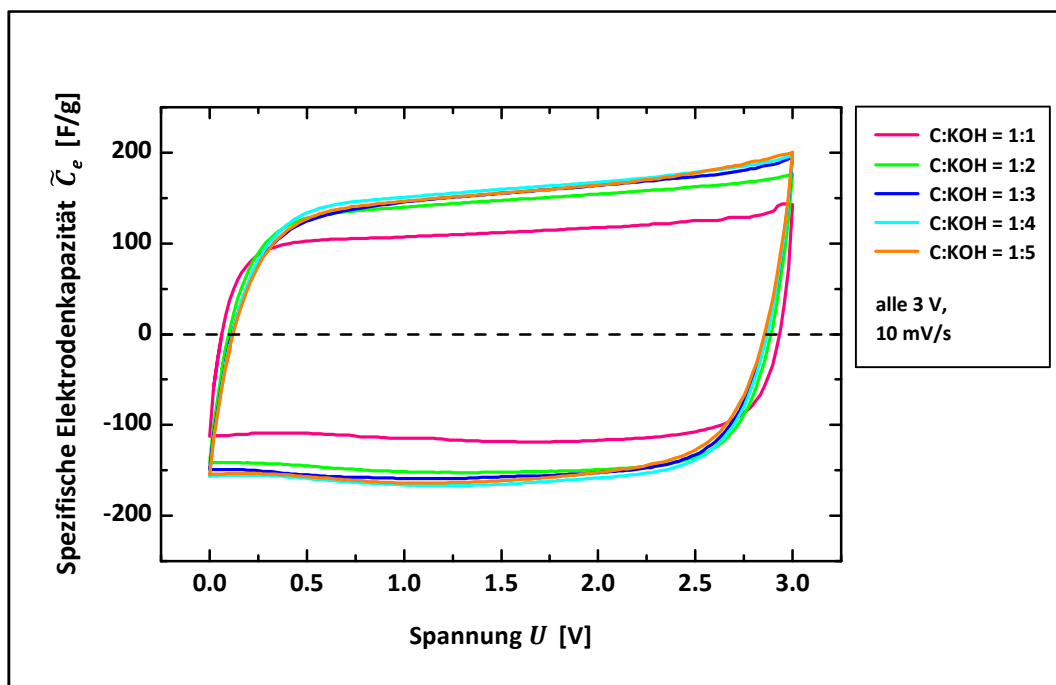


Abbildung 5.99: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V mit einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks

C : KOH [wt.]	\tilde{C}_e [F/g]	ρ_{Pellet} [g/cm ³]	$C_{\text{vol.}}$ [F/cm ³]
1 : 1	112	0.73	82
1 : 2	148	0.55	81
1 : 3	155	0.48	74
1 : 4	160	0.45	72
1 : 5	155	0.43	67

Tabelle 5.32: Spezifische Elektrodenkapazitätswerte und die mit der Pellettdichte berechneten volumetrischen Elektrodenkapazitätswerte für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks

Aus dem galvanostatischen Zyklisieren wurde für alle Materialien die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung ermittelt und in der *Abbildung 5.100* aufgetragen. Bei einer längeren Betriebszeit von 360 s erreichen alle Materialien nur geringe Leistungswerte von an die 350 W/kg, allerdings die Energiewerte liegen dabei am höchsten über 30 Wh/kg. Der im Verhältnis C : KOH = 1 : 1 [wt.] aktivierte Kohlenstoff besitzt dabei jedoch die geringste Energie mit 32 Wh/kg, wobei alle höheren Aktivierungsstufen Energiewerte von 40 – 45 Wh/kg erreichen. Verringert sich die Betriebszeit um das Zehn- oder Hundertfache, so verändern sich die Abhängigkeiten deutlich, denn hier erzielt das im gleichen Verhältnis aktivierte Material die höchsten Leistungen bis zu 2000 W/kg. Alle höheren Stufen liegen mit ihren Leistungswerten bis zu 37 % darunter, bei gleich bleibendem Energieniveau von unter 10 Wh/kg. Bei der Betriebszeit von einigen Sekunden brechen die Werte für Energie und Leistung auch drastisch unter 1 Wh/kg und 1000 W/kg ein. Die Kapazitätsstabilitäten der Aktivkohlenstoffe aus Acetylenkoks in Abhängigkeit der Strombelastung sind in der *Abbildung 5.101* gezeigt. Wie bereits die CV-Kurven verdeutlicht haben, besitzt das Material der vierten Aktivierungsstufe das höchste Kapazitätsniveau bei Zunahme der Strombelastung bis zu 4200 mA/g. Im Vergleich zur ersten Stufe verlieren beide Materialien bis dahin 23 % ihrer Anfangskapazität, aber das beste Material liegt im gesamten Bereich dennoch um die 40 F/g höher. Bei höheren Strombelastungen an die 6000 mA/g brechen die Kohlenstoffe der hohen Aktivierungsstufen von drei, vier und fünf zwischen 30 – 50 % in ihren Kapazitätswerten ein, wobei die beiden niedrigen Stufen deutlich weniger von 10 – 20 % an Speicherkapazität verlieren. In Bezug auf die Anwendung im EDLC ergeben sich für die Versuchsreihe mit Acetylenkoks aus der Gasadsorption und der elektrochemischen Charakterisierung eindeutige Ergebnisse. Wird der Acetylenkoks chemisch mit vier Massenanteilen des Kaliumhydroxids aktiviert, liegt exakt die Porosität für die maximale spezifische Kapazität vor und auch die Stabilität der Kapazität war hier bis zu einer bestimmten Strombelastung die Beste. Leichte Abstriche sind allerdings für die Leistungs- und Energiewerte zu machen, wobei dieses Material nicht ganz so gut abschneidet. Letztendlich wäre die Wahl des Materials aus dieser Versuchsreihe auf die Anwendung zu beziehen, ob Kapazität oder Leistung über den Einsatz entscheidet.

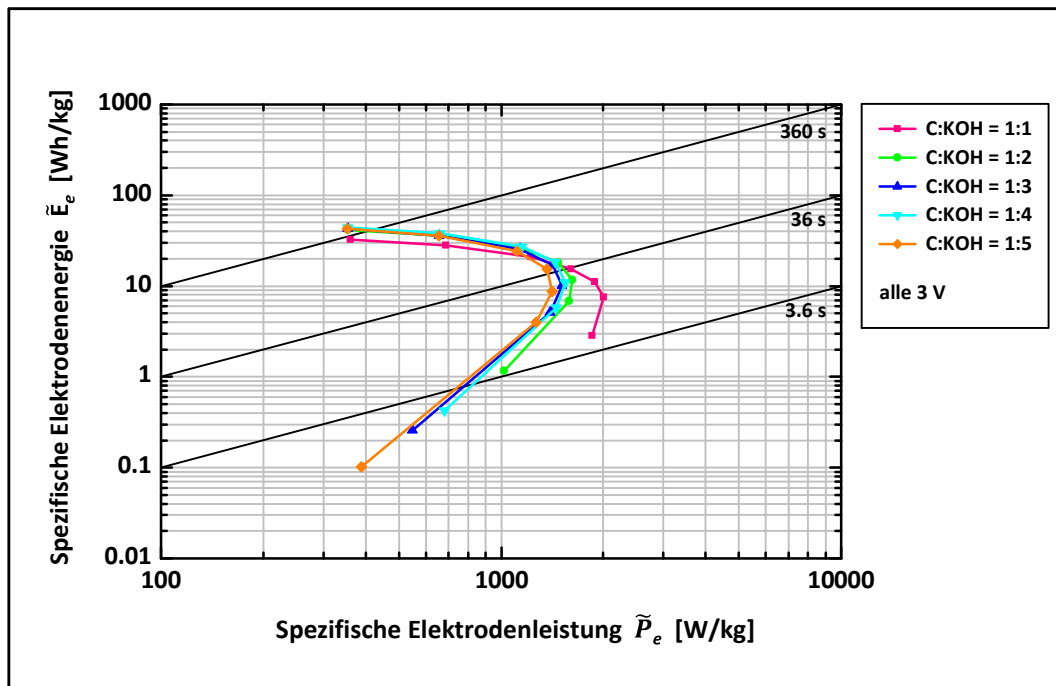


Abbildung 5.100: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung (Ragone-Diagramm) aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 3.0 V in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks

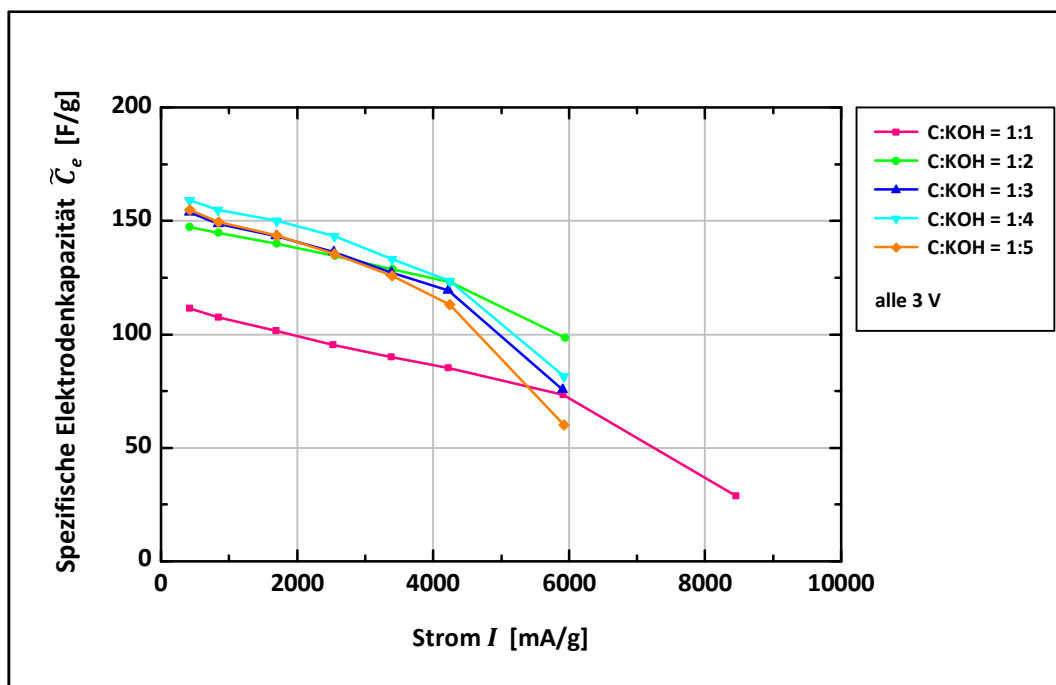


Abbildung 5.101: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 3.0 V in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks

5.4.3 CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE

Der chemisch mit Kaliumhydroxidpulver aktivierte Acetylenkoks wurde wie die Aktivkohlenstoffe aus den anderen Rohstoffen neben der elektrochemischen Charakterisierung des Gesamtsystems mit der Quasi-Referenzelektrode aus Platindraht in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN bis zu einer Spannung von 3.0 V vermessen. Die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung sind für die negative und positive Elektrode in der *Abbildung 5.102* für alle Aktivierungsstufen bis auf die vierte, aufgetragen. Das mit vier Gewichtsanteilen aktivierte Kohlenstoffpulver wurde auch vermessen, jedoch traten messtechnische Probleme auf und die Messung konnte nicht wiederholt werden. Für alle Aktivkohlenstoffe treten auf der Seite der Kathode keine unerwünschten Redox-Reaktionen auf, allerdings an der Anode weisen alle bei Erreichen ihrer Maximalspannung einen Oxidationspeak und bei der Entladung der Elektrode leichte Reduktionen auf. Die geringsten spezifischen Elektrodenkapazitäten erreicht das im gleichen Gewichtsverhältnis von Kohlenstoff zu Kaliumhydroxid aktivierte Pulver auf, das an der Anode 108 F/g und an der Kathode 113 F/g erzielt. Das heißt, den höheren Kapazitätswert generiert die Adsorption der TEA⁺-Ionen, aber die Gesamtkapazität wird von den kleineren BF₄⁻-Ionen kontrolliert, da der Kehrwert im Zusammenhang der Reihenschaltung einen größeren Beitrag ergibt zur Gesamtkapazität, wenn der Einzel-Kapazitätswert kleiner ist. Dies ergibt eine Elektrodenkapazität von 113 F/g aus der Messung des Gesamtsystems. Der Aktivkohlenstoff der zweiten Aktivierungsstufe erzielt mit einem Wert von 157 F/g den höchsten Kapazitätswert auf Seiten der positiven Elektrode durch die Adsorption der BF₄⁻-Ionen von den vier mit Quasi-Referenzelektrode charakterisierten Materialien. Mit dem Kapazitätswert der Kathode von 140 F/g ergibt dies eine um 31 % gesteigerte Elektrodenkapazität von 148 F/g aus der Messung des Gesamtsystems. Bei der dritten Aktivierungsstufe dreht sich nun das Verhältnis der maximal erreichten Spannungswerte zum ersten Mal innerhalb der Versuchsreihe um, und der höhere Wert liegt bei der Anode, anstatt wie bei den beiden vorangegangenen Stufen bei der Kathode. Dabei ist allerdings die spezifische Kapazität durch die Adsorption der BF₄⁻-Ionen mit 155 F/g immer noch leicht höher als die der TEA⁺-Adsorption mit 153 F/g, wodurch folglich auch die Gesamtkapazität kontrolliert wird. Der Kapazitätswert an der Kathode war mit einem Wert von 162 F/g maximal, für die höchste Aktivierungsstufe mit fünf Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids. Die maximale TEA⁺-Adsorption und die erstmalige Kontrolle der BF₄⁻-Ionen über die Gesamtkapazität, erzielten einen der höchsten Werte mit einem Elektrodenkapazitätswert von 156 F/g, wobei die dritte Aktivierungsstufe ebenfalls 156 F/g erreicht. Die Auswertung der vorhandenen Messungen für die Trennung der anodischen und kathodischen Vorgänge lassen vermuten, dass auch hier die vierte Aktivierungsstufe den höchsten Kapazitätswert erreicht hätte, in Übereinstimmung mit der elektrochemischen Charakterisierung des gesamten Zellsystems.

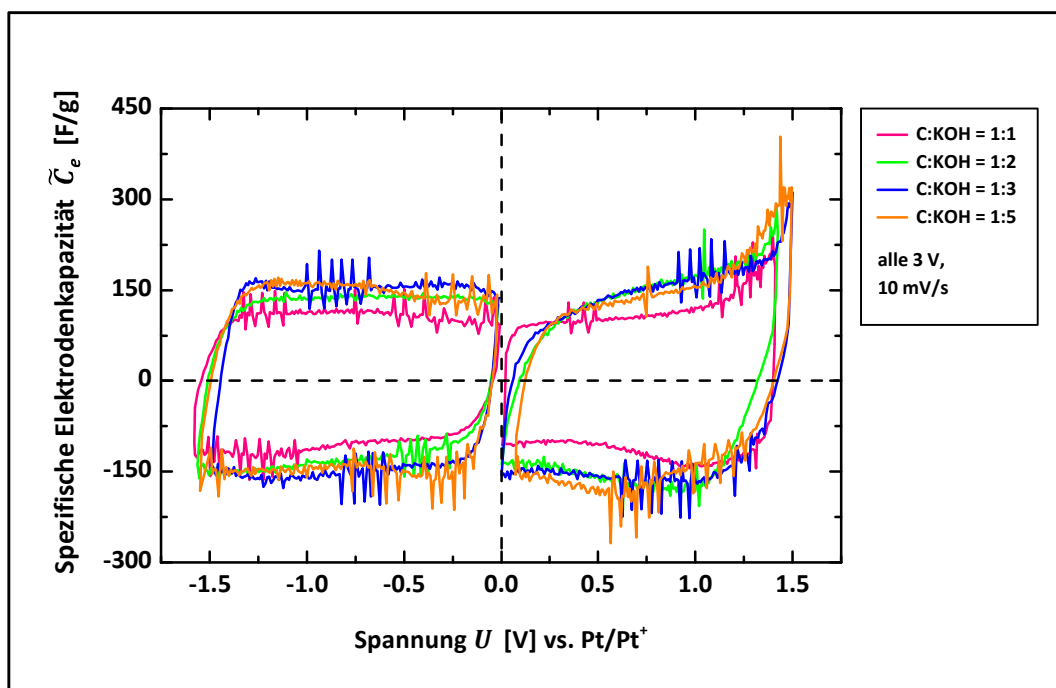


Abbildung 5.102: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) von 0 – 3 V und einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks

KOH-Anteil [wt.]	\tilde{C}_{Zelle} (Zellmessung) [F/g]	\tilde{C}_e (Zellmessung) [F/g]	U^+ [V]	U^- [V]	\tilde{C}_e^+ [F/g]	\tilde{C}_e^- [F/g]
1	28	113	1.41	1.58	108	113
2	37	148	1.42	1.56	157	140
3	39	156	1.50	1.49	155	153
5	39	156	1.49	1.51	150	162

Tabelle 5.33: Spannungs- und spezifische Kapazitätswerte für die einzelnen Elektroden des mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks im Vergleich zu den ermittelten Werten aus der Messung des Gesamtsystems

Die Auswertung der Porenradienverteilungen aus der Gasadsorption (vgl. *Abbildung 5.97*) ergab eine chronologische Steigerung der Oberfläche und des Gesamtporenvolumens von Aktivierungsstufe zu Aktivierungsstufe. Auch die Mikroporosität nach QSDFT nahm kontinuierlich bis zur vierten Aktivierungsstufe ab, um dann bei der fünften Stufe wieder leicht anzusteigen (vgl. *Tabelle 5.31*). Diese Eigenschaften werden auch von den Quasi-Referenzelek-

troden-Messungen widergespiegelt, da die spezifische Elektrodenkapazität zunächst bis zur dritten und vermutlich auch vierten Stufe ansteigt und dann bei dem höchsten Aktivierungsverhältnis wieder abfällt. Es konnte gezeigt werden, dass bei der stärksten Adsorption der TEA⁺-Ionen mit die höchste Kapazität erzielt wurde, bei gleichzeitiger Kontrolle durch die BF₄⁻-Adsorption.

Aufgrund der direkten Proportionalität der Kapazität zur Energie und Leistung, resultieren auch die unterschiedlichen Elektrodenkapazitäten in verschiedenen Energie- und Leistungsausbeuten. Leider fehlen, wie bei den Kapazitäten, die detaillierten Werte für die vierte Aktivierungsstufe, doch für alle anderen Aktivierungen der Versuchsreihe mit Acetylenkoks, sind die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung (*Ragone*-Diagramm) in der *Abbildung 5.103* dargestellt. Die elektrostatische Anlagerung der BF₄⁻-Ionen an der Anode generierte im Zusammenhang mit dem Aktivmaterial der dritten Stufe die höchsten spezifischen Energien und Leistungen. Bei einer geringen Strombelastung und einer hohen Betriebszeit von über 360 s, lag die Elektrodenenergie bei über 40 Wh/kg, dagegen blieben die übrigen Materialien alle unterhalb dieses Werts. Mit der Zunahme der spezifischen Elektrodenleistung auf über 3000 W/kg, durch die Erhöhung des Stroms innerhalb des galvanostatischen Zyklisierens, brach auch die spezifische Energie stark auf unter 2 Wh/kg ein. Bei den höchsten Strombelastungen erreicht der Aktivkohlenstoff der fünften Aktivierungsstufe die geringsten Leistungswerte. Dagegen bei der geringsten Strombelastung liegen die spezifischen Energien des im gleichen Massenverhältnis aktivierten Materials mit knapp über 20 Wh/kg am tiefsten. Auf der Seite der Kathode generierte der Kohlenstoff der fünften Aktivierungsstufe die höchste spezifische Elektrodenenergie bei geringen Strombelastungen. Von über 60 Wh/kg zu Beginn, verringert sich diese im Leistungsbereich von 500 – 2000 W/kg auf um die 45 Wh/kg, um dann auf unter 10 Wh/kg bei einer spezifischen Leistung von 3500 W/kg einzubrechen. Generell fällt für die Aktivmaterialien aus dem Acetylenkoks auf, dass die spezifischen Energien ab einer bestimmten Strombelastung sehr stark in Form einer nahezu senkrechten Linie einbrechen. Mit die geringsten Energie- und Leistungswerte an der Kathode erreicht der mit zwei Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids aktivierte Kohlenstoff, der an der Anode nicht die geringsten Werte zeigte. Dort war wiederum die fünfte Aktivierungsstufe am schlechtesten im Bereich der Leistung, die an der Kathode mit am besten war. Auch die Versuchsreihe mit dem Acetylenkoks zeigt, dass die zu adsorbierende Ionenart eine wichtige Rolle in Bezug auf die erreichten Werte spielt. Eine effiziente Materialauswahl für die Anwendung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator kann demzufolge nur getroffen werden, wenn alle Faktoren, wie beispielsweise Ausgangsrohstoff, verwendeter Elektrolyt, Leitfähigkeit und Porosität berücksichtigt werden.

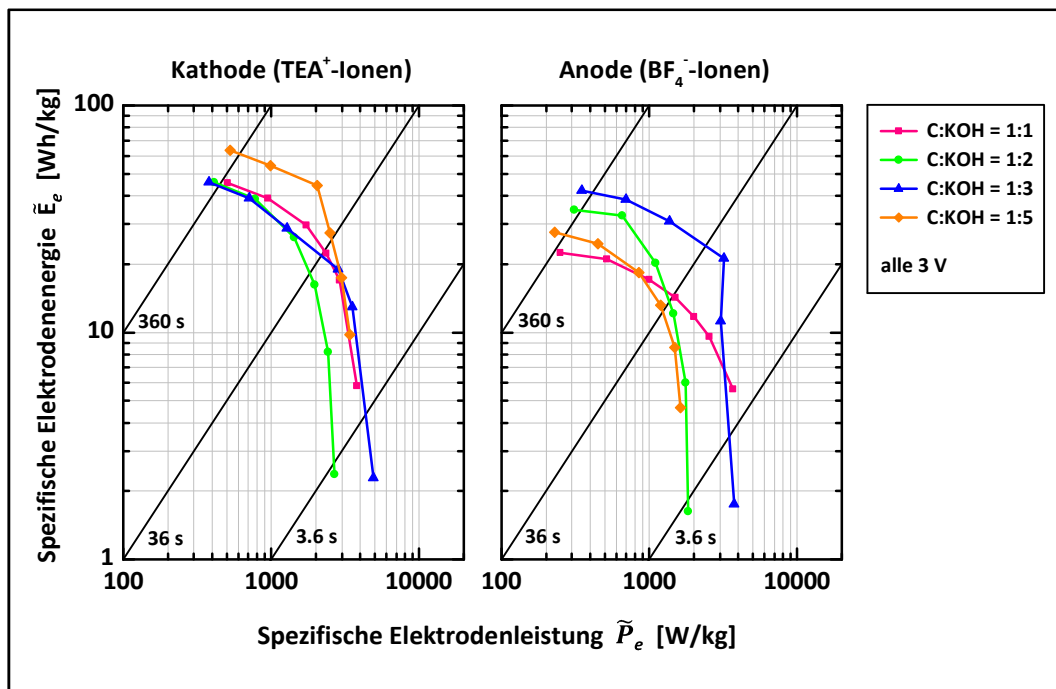


Abbildung 5.103: Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung in getrennter Auftragung für die Anode und Kathode aus dem galvanostatischen Zyklieren bis 3.0 V in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks

Auch für die Versuchsreihe mit dem Acetylenkoks, als Rohstoff für die Aktivkohlenstoffe, ergibt die Charakterisierung mittels Quasi-Referenzelektrode detailliertere Informationen, als die Betrachtung des Gesamtsystems, die beispielsweise keine Oxidations- oder Reduktionsreaktionen aufzeigen kann. Oder auch die hoch interessanten Kapazitätswerte, die spezifischen Energie- und Leistungswerte der maximalen Adsorption der Einzelelektroden in Zusammenhang mit dem verwendeten Elektrolyt, würden gänzlich verborgen bleiben.

5.4.4 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE

Die fünf durch chemische Aktivierung hergestellten Aktivkohlenstoffpulver aus Acetylenkoks wurden als Elektrodenpellets im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN bei einer neutralen Vorspannung von 0 V mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie im Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz vermessen. Die Auftragung der kompletten Messdaten als *Nyquist*-Diagramm ist in der *Abbildung 5.104* zu sehen. Dabei zeigen alle fünf Materialien den charakteristischen Impedanzverlauf des Imaginärteils $-Z''$ über den Realteil Z' für hochporöse Elektrodenwerkstoffe und es sind deutliche Unterschiede im Niederfrequenzbereich zu erkennen, bei dem die Ausbildung der kapazitiven Doppelschicht stattfindet. Der steile Anstieg des Imaginärteils zeigt für den Kohlenstoff, der mit vier Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids aktiviert wurde, die geringste Abweichung vom Verhalten eines idealen Kondensators in Form einer vertikalen Geraden. Die Messdaten zeigen eindeutig, dass bei diesem Aktivkohlenstoff die meisten Elektrolytionen im gesamten hochporösen Porennetzwerk adsorbiert werden. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie bestätigt hier exakt die Ergebnisse aus der zyklischen Voltammetrie, bei der ebenfalls dieser Kohlenstoff die höchste spezifische Kapazität innerhalb dieser Versuchsreihe mit einem Wert von 160 F/g erreicht. Die Abnahme der Steigung des Imaginärteils staffelt sich im Anschluss an das beste Material mit folgender Reihenfolge der Massenanteile des Kaliumhydroxids: drei, zwei, eins und fünf. Es scheint, dass die Grenze der chemischen Aktivierung dieses Rohstoffs mit vier Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids erreicht ist, da sich die Materialeigenschaften bereits bei nochmaliger Erhöhung auf fünf Gewichtsanteile deutlich messbar verschlechtern. Die Doppelschicht kann nicht ausreichend im entsprechenden Frequenzbereich ausgebildet werden und auch die zyklische Voltammetrie zeigte diese Veränderung der Eigenschaften, durch Abnahme des erreichbaren Kapazitätswerts. Ergänzend zur Auftragung des gesamten Frequenzspektrums ist im Einschub der *Abbildung 5.104* der Anfangsbereich von 1 – 100 kHz gezeigt, bei dem die Symbole den aufgenommenen Messdaten und die Linien den mathematischen Anpassungen durch einen Kreis-Fit entsprechen. Alle Mittelpunkte für die simulierten Halbkreislinien lagen im Bereich des positiven Imaginärteils, wodurch alle fünf Kurvenverläufe nach dem Zusammenhang von *COLE-COLE* verbreitert sind. Allerdings war diese für die erste Aktivierungsstufe am stärksten ausgeprägt, um dann kontinuierlich bis zur vierten Stufe abzunehmen, um dann bei der fünften Stufe wieder anzusteigen. Das heißt, auch bereits im Hochfrequenzbereich zeigt das am höchsten kapazitive Kohlenstoffmaterial die geringste Verbreiterung der Halbkreisform. Aus den beiden Schnittpunkten des Halbkreis-Fits mit dem Realteil Z' konnten auch hier für jeden Aktivkohlenstoff die beiden Widerstände R_{ESR} und R_F ermittelt werden, die in der *Tabelle 5.34* angegeben sind. Dabei lagen die Werte für den R_{ESR} zwischen 0.72 – 0.86 Ω , wobei für die zweite Aktivierungsstufe der geringste Wert zu notieren war. Diese Werte für den R_{ESR} setzen sich bekanntlich aus vielen Widerstandskomponenten zusammen, wie beispielsweise dem reinen Elektrolytwiderstand und auch durch den Messzellenaufbau bedingte Widerstände und diese sind nicht spezifisch für das Kohlenstoffmaterial. Dagegen anders stellen sich die Werte für den R_F dar, der indirekt mit der Leitfähigkeit des Kohlenstoffmaterials verbunden ist und damit durchaus als materialcharakteristischer Wert zu betrachten ist. Die beiden höchsten

Werte von $0.69\ \Omega$ lagen für die Gewichtsverhältnisse von eins und fünf Anteilen Kaliumhydroxid vor, die auch im Nyquist-Plot im Vergleich zu den übrigen Aktivierungsstufen ein eher schlechtes kapazitives Verhalten zeigen. Von der ersten Stufe an nimmt der Widerstandswert von den $0.69\ \Omega$ deutlich bis zur vierten Aktivierungsstufe auf den geringsten Wert von $0.24\ \Omega$ ab. Der Kohlenstoff mit dem höchsten spezifischen Elektrodenkapazitätswert besitzt den geringsten *Faraday'schen* Widerstand und vermutlich die höchste Leitfähigkeit, was sich im Anschluss durch die Umrechnung gegebenenfalls zeigen wird. Nach KEISER *et al.* [292] zeigen die Übergänge des Bogens in den 45° -Bereich die leicht zugänglichen Porenformen von Schlitz- und Zylinderporen für eine einfache Aktivierung im gleichen Massenverhältnis von Acetylenkoks zu Kaliumhydroxid. Durch zunehmende Aktivierung bildet sich ein immer spitzerer Winkel zwischen dem Halbkreisbogen und dem Anstieg des Imaginärteils aus, wodurch sich ein komplexeres Netzwerk der Hohlräume bildet, das für die Elektrolytionen immer schwerer zugänglich ist.

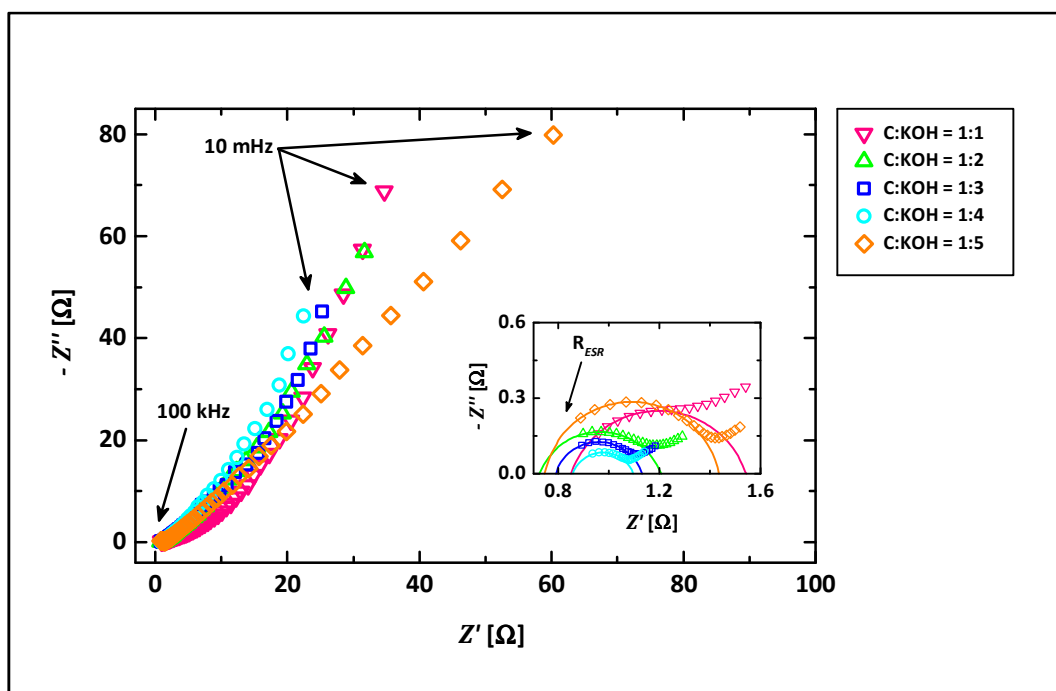


Abbildung 5.104: Nyquist-Plot im gesamten Frequenzbereich von 10 mHz – 100 kHz bei einer neutralen Vorspannung von 0 V in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks; Einschub: Frequenzbereich 1 – 100 kHz, die Symbole entsprechen den Messdaten und die Linien einem Halbkreis-Fit

Die ermittelten Messdaten des Real- und Imaginärteils der komplexen Impedanz Z^* wurden ebenfalls in die dimensionslosen Größen der dielektrischen Konstante ε' und des dielektrischen Verlustes ε'' umgerechnet. Zusätzlich wurde auch die Leitfähigkeit σ' in der Einheit [S/cm] aus den Messdaten für alle fünf Aktivkohlenstoffe in dem organischen Elektrolyt berechnet.

C : KOH [wt.]	R_{ESR} (R_{Bulk}) [Ω]	R_F (R_{RC1}) [Ω]
1 : 1	0.85	0.69
1 : 2	0.72	0.48
1 : 3	0.79	0.34
1 : 4	0.86	0.24
1 : 5	0.74	0.69

Tabelle 5.34: Die aus den Halbkreis-Fits ermittelten Werte für den äquivalenten Serienwiderstand R_{ESR} (bzw. R_{Bulk}) und den Faraday'schen Widerstand R_F (bzw. R_{RC1}) für den chemisch mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks

Die Auftragung der drei Größen für alle fünf Materialien ist in der *Abbildung 5.105* zu sehen, wobei die Symbole den berechneten Daten und die Linien den mathematischen Anpassungen aus dem Ersatzschaltbild mit zwei RC-Gliedern entsprechen. Wie bei allen bisherigen Aktivkohlenstoffen aus den Rohstoffen der Alge und den Koksen, ist auch für die Versuchsreihe mit Acetylenkoks im Hochfrequenzbereich bis 10^4 Hz das obere Plateau der Relaxationsstufe einer Orientierungspolarisation in ε' zu erkennen. Im Anschluss daran folgt eine stark nach *COLE-COLE* verbreiterte Relaxationsstufe einer Grenzflächenpolarisation mit ihrem Wendepunkt bei einer Frequenz zwischen $10^2 - 10^3$ Hz. Die nur teilweise sichtbare Relaxationsstufe der Orientierungspolarisation entspricht im System eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators ab dem Zeitpunkt der beaufschlagten Spannung der Wanderung der Leitsalzionen im Lösungsmittel Acetonitril bis zu ihrer Ankunft an der Elektrodenoberfläche des hochporösen Kohlenstoffs. Die darauffolgende, nahezu ganz sichtbare Relaxationsstufe einer Grenzflächenpolarisation entspricht im übertragenen Sinn dem Vordringen der Ionen in das verästelte Porengefüge bis eine gegenseitige Blockade der Ionen in den Sackgassen der Hohlraumkanäle auftritt, da sich nun bei fortgeschrittener Zeitspanne eine Vielzahl an Ionen innerhalb der Kohlenstoffelektrode befinden. Der obere Einschub der *Abbildung 5.105* zeigt vergrößert den Frequenzbereich von $0.1 - 1$ Hz für die dielektrische Konstante ε' , die für alle fünf Aktivmaterialien kolossale Werte annimmt. Die Bezifferung gibt dabei den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an. Den höchsten Wert erreicht das am höchsten kapazitive Material, gefolgt von den Aktivierungsstufen drei, zwei, fünf und eins. Innerhalb des dielektrischen Verlusts ε'' sind bei der Frequenz des Wendepunktes der grenzflächenpolarisationsbedingten Relaxationsstufe in ε' keine Maxima zu sehen. Dieser Kurvenverlauf ergibt sich durch den eingehenden Verbreiterungsparameter α des *COLE-COLE*-Zusammenhangs (vgl. Gleichung (4.69)), der für alle fünf Verläufe mit einem Wert von 0.5 für das zweite verteilte RC-Glied durch den Ersatzschaltbild-Fit bestimmt wurde.

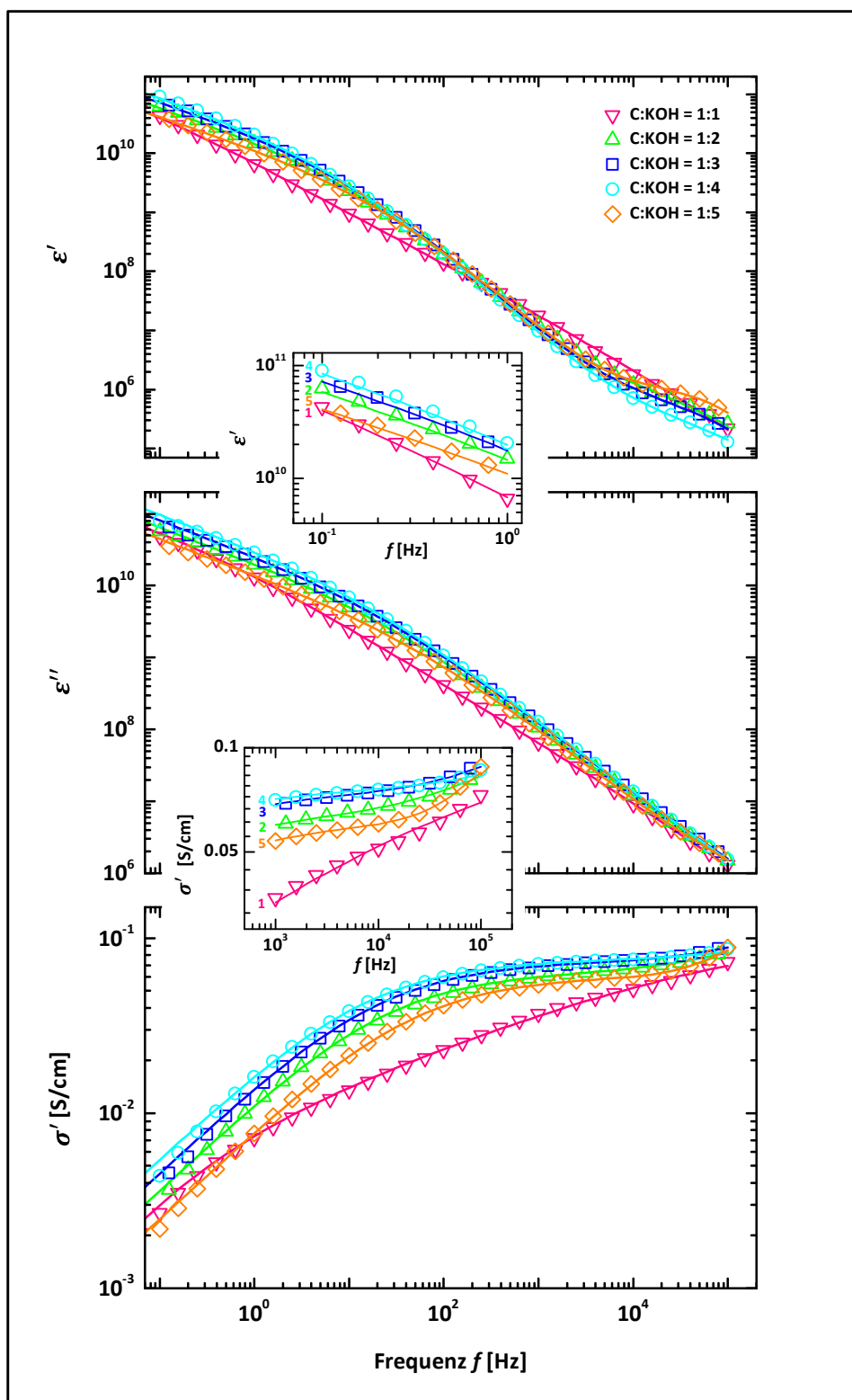


Abbildung 5.105: Die frequenzabhängige dielektrische Konstante ϵ' , der dielektrische Verlust ϵ'' und die Leitfähigkeit σ' für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks im Elektrolyt 1M TEABF₄/AN; die Symbole entsprechen den Datenpunkten und die Linien den Fits; Einschübe: Abhängigkeiten von ϵ' bei Frequenzen von 0.1 – 1 Hz und der Leitfähigkeit σ' bei Frequenzen von 1 – 100 kHz, die Bezifferung gibt den Massenanteil des Kaliumhydroxids an

Im Frequenzbereich der Kapazitätsgenerierung bleibt die Staffelung der Aktivierungsstufen für den dielektrischen Verlust identisch zur dielektrischen Konstante und ist am höchsten für den mit vier Gewichtsanteilen an Kaliumhydroxid aktivierten Kohlenstoff. Bei der Frequenz zwischen $10^2 - 10^3$ Hz, wo die Relaxationsstufe in ε' ihren Wendepunkt und in ε'' ihr eigentliches Maximum besitzt, zeigt sich in den Verläufen der Leitfähigkeit σ' eine deutliche Abnahme, die als das angesprochene Blockieren der Elektrode zu interpretieren ist. Die Leitfähigkeit für das komplexe System des EDLCs nimmt bei den kapazitätsgenerierenden Frequenzen ab, da das poröse Elektrodennetzwerk mit Ionen gefüllt ist, die sich in ihrer Wanderung gegenseitig behindern und sich auch in Sackgassen der Porenkanäle aufstauen. Im unteren Einschub der *Abbildung 5.105* sind die Leitfähigkeitsverläufe zwischen den Frequenzen $10^3 - 10^5$ Hz gezeigt, wo die zusätzliche Bezifferung die Werte für die jeweilige Aktivierungsstufe besser erkennen lässt. Über den gesamten Verlauf dominiert die Leitfähigkeit des Systems mit dem Aktivkohlenstoff aus der Aktivierung C : KOH = 1 : 4 [wt.]. Bei 1 kHz wird der Wert von 71 mS/cm erreicht, der im Verlauf bis 1 Hz um 77 % auf den Wert von 16 mS/cm abnimmt. Alle übrigen vermessenen Systeme aus der Acetylenreihe liegen unterhalb dieser Leitfähigkeitskurve, in der Reihenfolge der Aktivierungsstufen: drei, zwei, fünf und eins. Nur unterhalb der Frequenz von 1 Hz fällt die Kurve des Systems mit dem Aktivmaterial der fünften Stufe sogar noch unterhalb die Aktivierung des Acetylenkoks im Verhältnis C : KOH = 1 : 1 [wt.]. Für alle drei aufgetragenen Größen ε' , ε'' und σ' zeigen die Daten des mathematischen Modells mit zwei verteilten RC-Gliedern eine sehr gute Übereinstimmung mit den reinen Messdaten. Nur unterhalb von 0.1 Hz beginnen die Symbole und die Linien voneinander abzuweichen, dessen Ursache im fehlenden Warburg-Element des Ersatzschaltkreises begründet ist (vgl. Kapitel 5.3.4).

Für alle fünf Aktivierungsstufen der Aktivkohlenstoffe aus dem Acetylenkoks wurden aus den Parametern der Fitfunktion die Kapazitäten für das zweite RC-Glied des Blocking-Phänomens innerhalb der porösen Kohlenstoffelektrode berechnet. Der Werteverlauf ist im Vergleich zu den ermittelten spezifischen Elektrodenkapazitäten aus der zyklischen Voltammetrie in Abhängigkeit der BET-Oberfläche in der *Abbildung 5.106* aufgetragen. Dabei gibt die zusätzliche Bezifferung den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an. Die spezifischen Elektrodenkapazitäten aus der Dreieckspannungsmethode steigen mit Erhöhung der BET-Oberfläche bis zu einem Aktivierungsverhältnis von C : KOH = 1 : 4 [wt.], um dann bei der fünften Stufe bei geringer Erhöhung der Oberfläche wieder leicht abzufallen. Bis zur vierten Aktivierungsstufe zeigen auch die berechneten Werte aus der Impedanzspektroskopie einen absolut identischen Verlauf. Die Werte steigen von Aktivierungsstufe zu Aktivierungsstufe bei gleichzeitiger Zunahme der BET-Oberfläche. Lediglich bei der fünften Aktivierungsstufe ergeben die beiden Methoden einen Unterschied in der Bestimmung. Wo die zyklische Voltammetrie den Wert auf dem Niveau der dritten Stufe zeigt, ergab die Impedanzspektroskopie einen Wert auf dem Kapazitätsniveau der ersten Aktivierungsstufe. Allerdings ist dieser Wert der höchsten Aktivierungsstufe weniger entscheidend für das Ergebnis aus diesem Vergleich der Messmethoden. Denn auch hier ergab die unabhängige Bestimmung der Kapazitätswerte der Aktivkohlenstoffmaterialien mit zwei unterschiedlichen Methoden das gleiche Ergebnis: der im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 4 [wt.] aktivierte Acetylenkoks generiert mit seinen Materialeigenschaften die höchsten Kapazitätswerte.

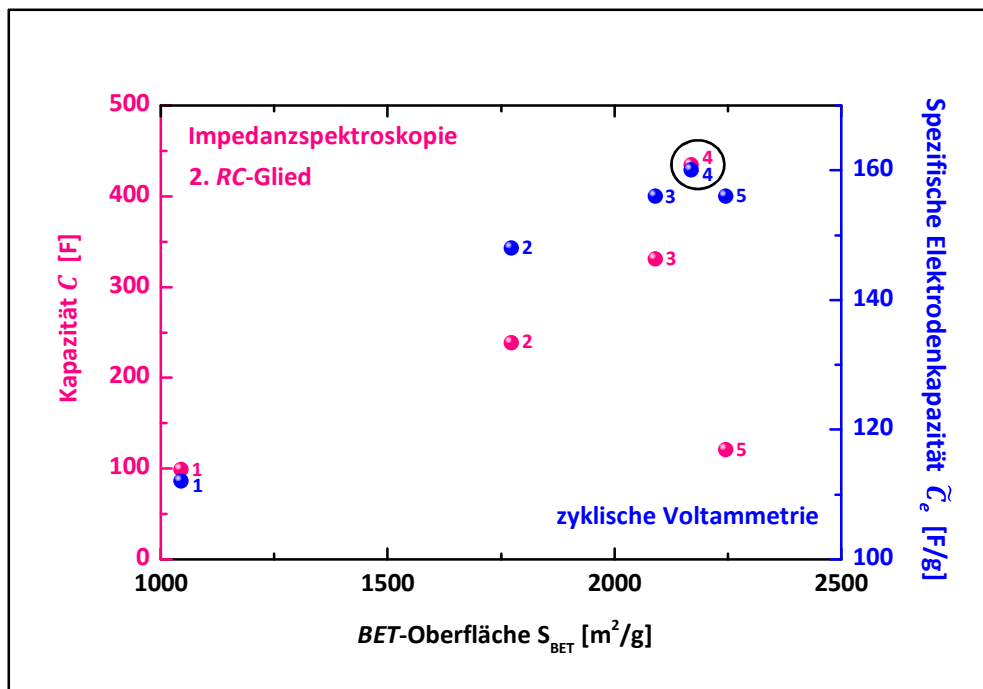


Abbildung 5.106: Vergleich des Verlaufs der Kapazitätswerte in Abhängigkeit der BET-Oberfläche aus dem Messdatenfit der Impedanzspektroskopie für das 2. RC-Glied und der zyklischen Voltammetrie für den chemisch mit Kaliumhydroxid aktivierten Acetylenkoks im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN; die Bezifferung gibt den Massenanteil des verwendeten Kaliumhydroxids an und der Kreis markiert den höchsten Kapazitätswert

5.5 ANTHRAZIT

5.5.1 GASADSORPTIONSANALYSE

Als einzige Kohleart wurde Anthrazit als Rohstoff verwendet und auf seine Eigenschaften als möglicher Aktivkohlenstoff für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren untersucht. Im Vergleich zu den anderen Ausgangsrohstoffen, lag der Anthrazit mit einer relativ großen Partikelgröße von 90 % unter 235 μm vor. Da Anthrazit im Roh-Zustand keinerlei Porosität besitzt, wurde dieser ebenfalls chemisch mit Kaliumhydroxidpulver in unterschiedlichen Massenverhältnissen von $\text{C} : \text{KOH} = 2 : 1$ bis $\text{C} : \text{KOH} = 1 : 5$ aktiviert. Dabei wurden der Rohstoff und das KOH-Pulver miteinander vermischt und anschließend im *Carbolite*-Rohröfen aktiviert (vgl. Kapitel 4.1). Die Ofenbedingungen wurden aufgrund der Vergleichbarkeit zu allen anderen chemischen Aktivierungen mit Kaliumhydroxid nicht verändert. Das Materialgemisch wurde mit einer Heizrate von 5 K/min auf eine Endtemperatur von 850°C aufgeheizt, für 15 min gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Versuchsdauer wurde der Ofeninnenraum mit einem Durchfluss von 2 L/min mit Stickstoff gespült, um eine inerte Versuchsatmosphäre zu gewährleisten. Alle sechs hergestellten Aktivkohlenstoffe wurden zur ersten Charakterisierung der Porositätseigenschaften der Gasadsorption unterzogen. Die dabei aufgenommenen Isothermen der Adsorption und Desorption von Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K sind in der *Abbildung 5.107* dargestellt. Der Einschub zeigt zudem die Abhängigkeit der Oberfläche nach der *BET*-Theorie und der *QSDFT* von dem Massenanteil des Kaliumhydroxids. Bei diesem Rohstoff fällt auf, dass die Volumina des adsorbierten Messgases in keiner chronologischen Reihenfolge zu den Aktivierungsstufen liegen. Das geringste adsorbierte Volumen besitzt die mit einem halben Gewichtsanteil aktivierte Probe, darauf folgt die zu gleichen Gewichtsanteilen aktivierte Probe. Doch dann folgen in der Staffelung der Gasmenge die dritte und vierte Aktivierungsstufe, gefolgt von der zweiten und die fünfte erreichte die Maximalwerte in der Versuchsreihe mit einem adsorbierten Gasvolumen von 475 cm^3/g bei dem höchsten Relativdruck von nahezu 1. Alle Isothermen des aktivierten Anthrazits zeigen auch hier keinerlei Hystereseverhalten zwischen der Adsorption und Desorption, was für alle hergestellten Proben eine Porenporosität im Makrobereich mit einem Durchmesser von über 50 nm ausschließt. Die generierten Poren befinden sich folglich nur im Durchmesserbereich bis zu 50 nm für Mikro- und Mesoporen. Im Relativdruckbereich bis zu 0.2 zeigen erstaunlicherweise die Isothermenverläufe keinerlei starke Verschiebung des „Isothermenknies“, des Übergangs der Monoschicht- zur Mehrschichtadsorption. Eine leichte Abflachung bis zur fünften Aktivierungsstufe ist erkennbar, jedoch in einem nicht so starken Ausmaß, wie es bei den Rohstoffen der Kokse der Fall war. Dies deutet auf eine nicht zu stark ausgeprägte Radiusvergrößerung der Poren in den Mesoporenbereich hinein, wie es sich bei den Aktivkohlenstoffen aus den Koksen mit steigender Aktivierungsstufe darstellte. Die beiden Porenradienverteilungen für die Mikro- und Mesoporen werden zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Kapitel genauere Porositätseigenschaften über die einzelnen Aktivkohlenstoffe aufzeigen.

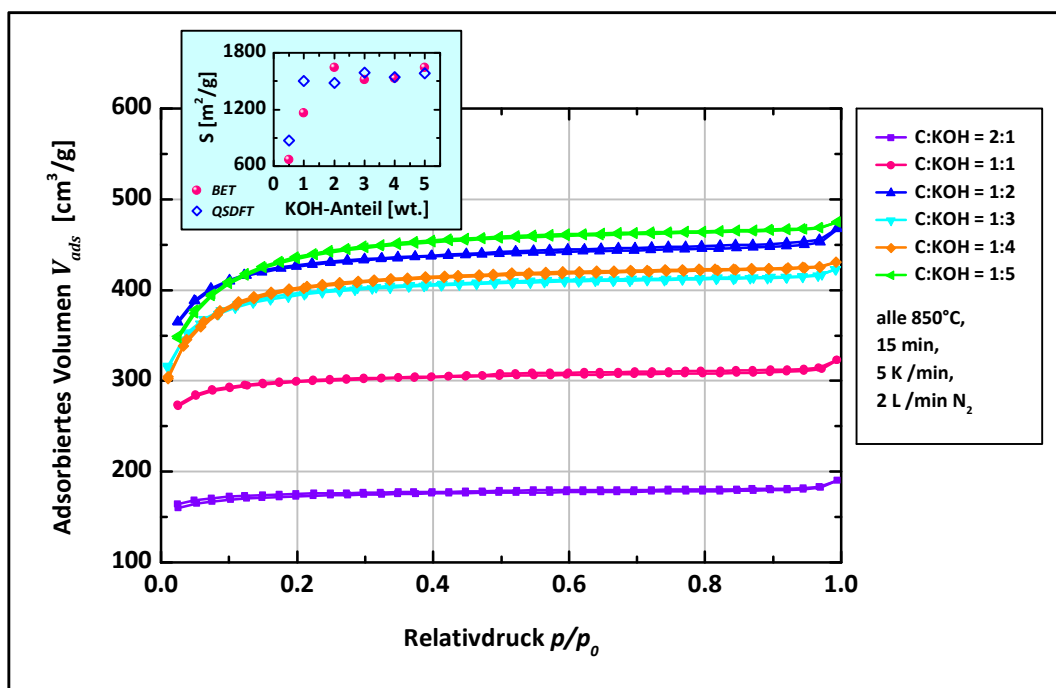


Abbildung 5.107: N_2 -Isothermen für den aktivierten Anthrazit in Abhängigkeit der Massenanteile des Kaliumhydroxids; Einschub: Abhängigkeit der Oberfläche nach BET und QSDFT von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids

Als ersten charakteristischen Kennwert und für die Veranschaulichung der vorliegenden Porosität im Material wurde für alle sechs Proben aus der Gasadsorption mit Stickstoff der Oberflächenwert bestimmt. Die Abhängigkeit der BET-Oberfläche von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids zeigt für diesen Rohstoff ein unerwartetes Verhalten. Nach einem starken Anstieg der Oberfläche zu Beginn von $671 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $1646 \text{ m}^2/\text{g}$ bei einem Aktivierungsverhältnis von $C : KOH = 1 : 2$ [wt.], bricht die Oberfläche bei der dritten und vierten Stufe wieder um über $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ein, um letztendlich bei einem Verhältnis von $C : KOH = 1 : 5$ [wt.] die gleiche BET-Oberfläche zu erreichen, wie bei einem Aktivierungsverhältnis von $C : KOH = 1 : 2$ [wt.]. Bei der chemischen Aktivierung von Anthrazit erzielt ein Massenanteil des Kaliumhydroxidpulvers von zwei oder fünf die gleichen BET-Oberflächenwerte, die innerhalb der Versuchsreihe auch die maximal erreichbaren waren. Die Werte der QSDFT zeigen noch deutlicher, dass nach einem starken Anstieg bis zur Aktivierung im gleichen Massenverhältnis die Oberfläche für alle weiteren Aktivierungsstufen nahezu um einen Wert von $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ stagniert. Im Vergleich zu den Aktivkohlenstoffen aus den Koksen, bildet sich die Porosität im Anthrazit durch die gleiche chemische Aktivierung deutlich schlechter aus. Allerdings fanden LOZANO-CASTELLO *et al.* [158] leicht abweichende Ergebnisse, denn bei ihnen führte ein Aktivierungsverhältnis von $C : KOH = 1 : 4$ [wt.] zu einer maximalen BET-Oberfläche von $3290 \text{ m}^2/\text{g}$ mit einem Mikroporenanteil von 85 %. Allerdings lag dabei die Aktivierungstemperatur bei 700°C und eine längere Aktivierungszeit von 1 h wurde angewendet. Für die sechs unterschiedlichen Aktivkohlenstoffe sind die Werte des Gesamt- und Mikroporenvolumens in Abhängigkeit der BET-Oberfläche in *Abbildung 5.108* gezeigt und der Einschub

zeigt die Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens von dem verwendeten Gewichtsanteil des Kaliumhydroxids. Die mäßig ausgebildete Oberfläche spiegelt sich auch in den Werten des Gesamtporenvolumens nach *Gurvich* und der *QSDFT* wider, das für alle Aktivierungen unter dem Wert von $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ liegt. Erkennbar ist eine lineare Abhängigkeit zwischen der generierten *BET*-Oberfläche und dem Gesamt- wie auch dem Mikroporenvolumen (*V-t*-Methode), wobei bei der maximalen Oberfläche auch die Volumina maximal sind. Für dieses Aktivmaterial scheint auch charakteristisch, dass die Werte für das Mikroporenvolumen aus der *QSDFT*-Auswertung nur geringfügig von dem Wert des Gesamtporenvolumens abweichen. Dies bedeutet, dass nur ein sehr geringer Prozentanteil der vorhandenen Poren außerhalb der Mikroporenklasse liegt, wie im Einschub zu sehen ist. Dieses Phänomen stellten ebenfalls *ILLAN-GOMEZ et al.* [301] bei der Aktivierung eines spanischen Anthrazits mit Kaliumhydroxid fest. Wie die Aktivkohlenstoffe aus den Koksen aber gezeigt haben, sind gerade auch die kleinsten Mesoporen entscheidend, um maximale Kapazitäten von über 160 F/g im organischen Elektrolytsystem zu erreichen. Aufschluss wird hier die elektrochemische Charakterisierung geben, ob vielleicht bei diesem Material die Mikroporen ausreichen, um ebenso hohe Kapazitätswerte zu generieren.

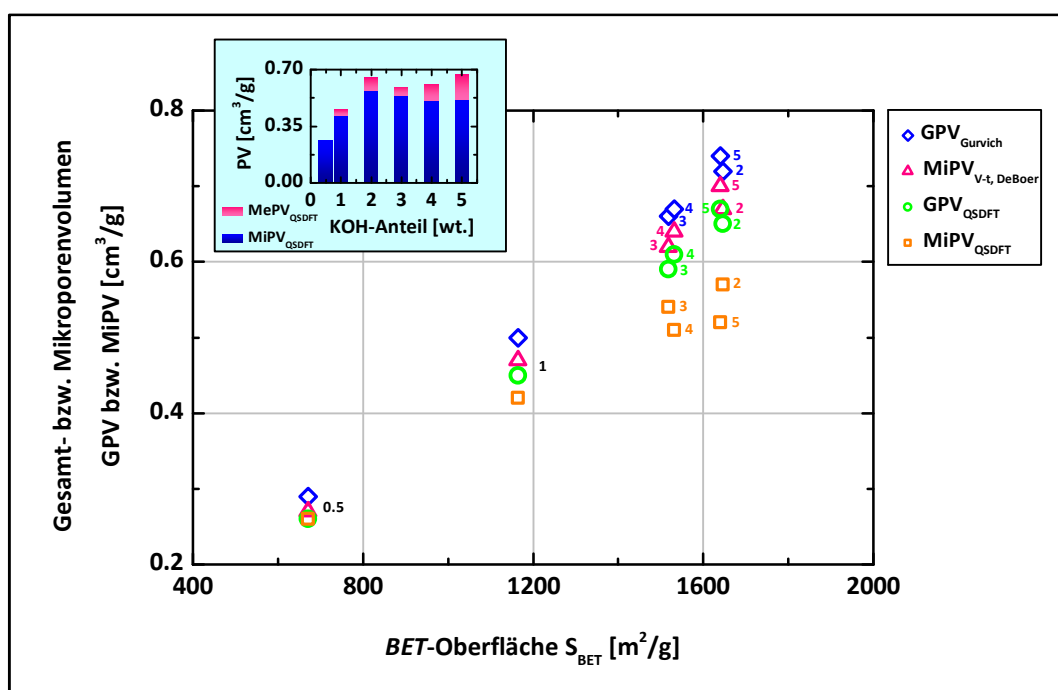


Abbildung 5.108: Abhängigkeit des Gesamt- und Mikroporenvolumens von der *BET*-Oberfläche für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazit; Bezifferung: Massenanteil des Kaliumhydroxids; Einschub: Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens nach der *QSDFT* von dem verwendeten Massenanteil des Kaliumhydroxids

Alle Werte der unterschiedlichen Auswerte-Modelle für die Gasadsorption sind übersichtlich in der *Tabelle 5.35* zusammengefasst. Was diese Werte für die schwach ausgeprägte Porosität bereits zeigen, ist noch einmal optisch in Form der Mikro- und Mesoporenradienverteilungen

für alle Aktivierungsstufen des Anthrazits in der *Abbildung 5.109* dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Skalierung des differentiellen Volumens bei den Mikroporen um einen Faktor 10 höher liegt als bei den Mesoporen, was ebenfalls den enormen Volumenunterschied der beiden Porenklassen auf den ersten Blick verdeutlicht.

KOH [wt.]	KOH [mol]	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	GPV _{Gurvich} [cm ³ /g]	GPV _{QSDFT} [cm ³ /g]	MiPV _{V-t, DeBoer} [cm ³ /g]	MiPV _{QSDFT} [cm ³ /g]	MePV _{QSDFT} [cm ³ /g]	MiPO _{V-t, DeBoer} [m ² /g]	MiPO _{QSDFT} [m ² /g]
0.5	0.11	671	869	0.29	0.26	0.27	0.26 (100 %)	0.00	665	868 (99.9 %)
1	0.21	1164	1500	0.50	0.45	0.47	0.42 (93 %)	0.03 (7 %)	1157	1463 (98 %)
2	0.43	1646	1481	0.72	0.65	0.68	0.57 (88 %)	0.08 (12 %)	1632	1367 (92 %)
3	0.64	1518	1588	0.66	0.59	0.63	0.54 (92 %)	0.05 (8 %)	1509	1509 (95 %)
4	0.86	1532	1545	0.67	0.61	0.64	0.51 (84 %)	0.10 (16 %)	1521	1402 (91 %)
5	1.07	1641	1582	0.74	0.67	0.70	0.52 (78 %)	0.15 (22 %)	1628	1369 (87 %)

Tabelle 5.35: Gasadsorptionswerte für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazit

Innerhalb der Mikroporenklasse bilden sich die drei charakteristischen Größen mit den Radien 0.18 nm, 0.26 nm und 0.41 nm aus, wobei sich beispielsweise der Anteil der größten Mikroporen von dem halben Massenanteil zum zweifachen Massenanteil des Kaliumhydroxids verdreifacht. Für den mittleren Mikroporenradius von 0.26 nm ist keine deutlich herausragende Verteilung für ein Material zu erkennen und bei den allerkleinsten Mikroporen zeigen die Aktivkohlenstoffe mit den Massenanteilen von einhalb, eins und fünf des Kaliumhydroxids den höchsten Volumenanteil mit Werten um die 0.06 cm³/g, was einem Anteil an den Mikroporen von ungefähr 16 % entspricht. Die unter den Mikroporenradienverteilungen abgebildeten Mesoporenradienverteilungen zeigen keinerlei ausgeprägte Poren oberhalb einem Radius von 3 nm und zudem besitzen sie nur sehr geringe maximale differenzielle Volumenwerte von unter 0.35 cm³/nm/g. Im vergrößerten Ausschnitt im Bereich von 1 – 3 nm ist erkennbar, dass für den halben Gewichtsanteil des Kaliumhydroxids der Anteil der kleinsten Mesoporen gleich null ist und das Material somit zu 100 % rein mikroporös ist. Erst ab der ersten Aktivierungsstufe bilden sich bei dem Anthrazit die kleinsten Mesoporen mit einem Radius von 1.1 nm und einem Anteil von 7 % vom Gesamtporenvolumen aus. Dieser Anteil steigt dann bei der zweiten Stufe auf 12 % an und zusätzlich bleibt ein minimaler Anteil an Poren mit einem Radius von 2.6 nm bestehen. Bei der dritten Stufe brechen die Mesoporen wieder auf 8 % ein, um dann wieder auf 16 % und 22 % vom Gesamtporenvolumen zu steigen. Zusätzlich verschiebt sich der Radius auf 1.2 nm ab der dritten Aktivierungsstufe. Erkennbar ist eine absolute Unregelmäßigkeit in der Wirkung der chemischen Aktivierung auf die Bildung des Porensystems im Anthrazit, wo bei anderen Ausgangsmaterialien eindeutige Tendenzen im Verlauf der Aktivierungsreihe zu erkennen sind.

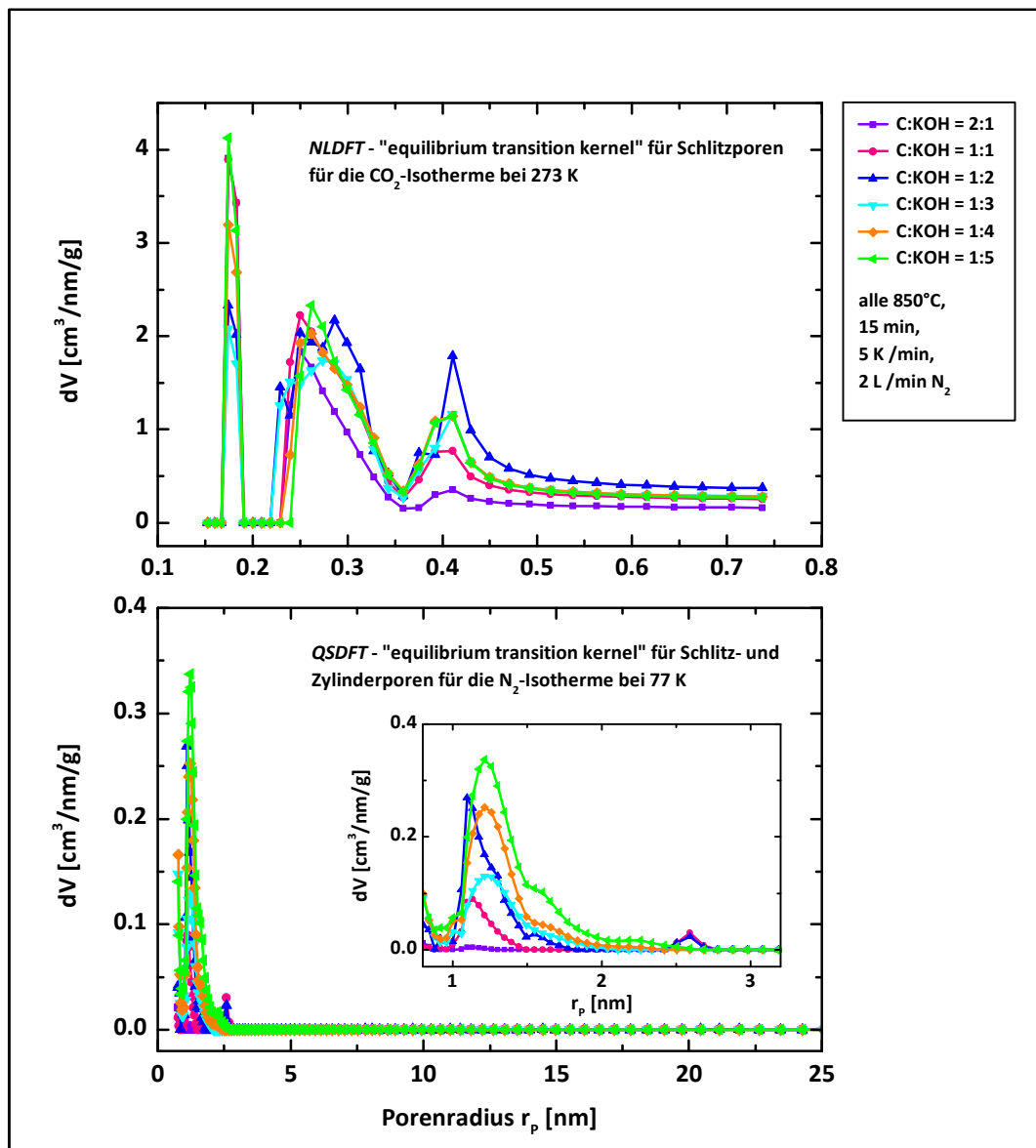


Abbildung 5.109: Die Porenradienverteilungen (differenzielles Volumen) der Mikro- (oben) und Mesoporen (unten) für den aktivierten Anthrazit in Abhängigkeit des Massenanteils des Kaliumhydroxids; Einschub: Porenradienverteilung im Bereich der kleinsten Mesoporen von 1 – 3 nm

5.5.2 ORGANISCHER ELEKTROLYT 1M TEABF₄/AN

Alle sechs Aktivkohlenstoffe aus dem Anthrazit wurden mit Binder und Leitfähigkeitsadditiv zu Elektrodenpellets für die elektrochemische Charakterisierung präpariert und durch die zyklische Voltammetrie im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN vermessen. Die daraus erhaltenen Werte der spezifischen Elektrodenkapazität sind in Abhängigkeit des Mikro- und Mesoporenvolumens nach der QSDFT in *Abbildung 5.110* aufgetragen. Die Kapazitätswerte sind dabei nicht chronologisch mit dem Massenanteil des Kaliumhydroxids gestaffelt, der als Bezifferung neben den Datenpunkten angegeben ist. Die geringe Aktivierungsstufe mit einem halben Gewichtsanteil besitzt eine sehr geringe Kapazität von gerade einmal 17 F/g bei einer QSDFT-Oberfläche von 869 m²/g und 100 %-iger Mikroporosität. In der nächsten Stufe konnte die Oberfläche nahezu verdoppelt werden und die Kapazität hat sich verfünffacht auf 89 F/g, bei einer Zunahme der Mesoporen auf 7 % vom Gesamtporenvolumen. Die Aktivierung mit einem zweifachen Massenanteil des Kaliumhydroxids erreicht die maximale Kapazität von 122 F/g innerhalb der Versuchsreihe, wobei die Mikroporen 88 % und die kleinsten Mesoporen 12 % vom Gesamtporenvolumen einnehmen. Die drei weiteren Aktivierungsstufen liegen im Bereich von 110 – 115 F/g bei variierenden Anteilen der jeweiligen Porenklasse. Im Vergleich zu den vorangegangenen Ausgangsrohstoffen liegt das gebildete Mesoporenvolumen prozentual weit unter dem Mikroporenvolumen bei gleicher chemischer Aktivierung. Die Volumina erreichen in keiner Stufe annähernd ein gleiches prozentuales Verhältnis zum Gesamtporenvolumen, wie es bei den Aktivkohlenstoffen aus den Koksen der Fall war und dadurch stagniert die Kapazität auch um die 110 – 120 F/g für die höchsten Aktivierungsstufen.

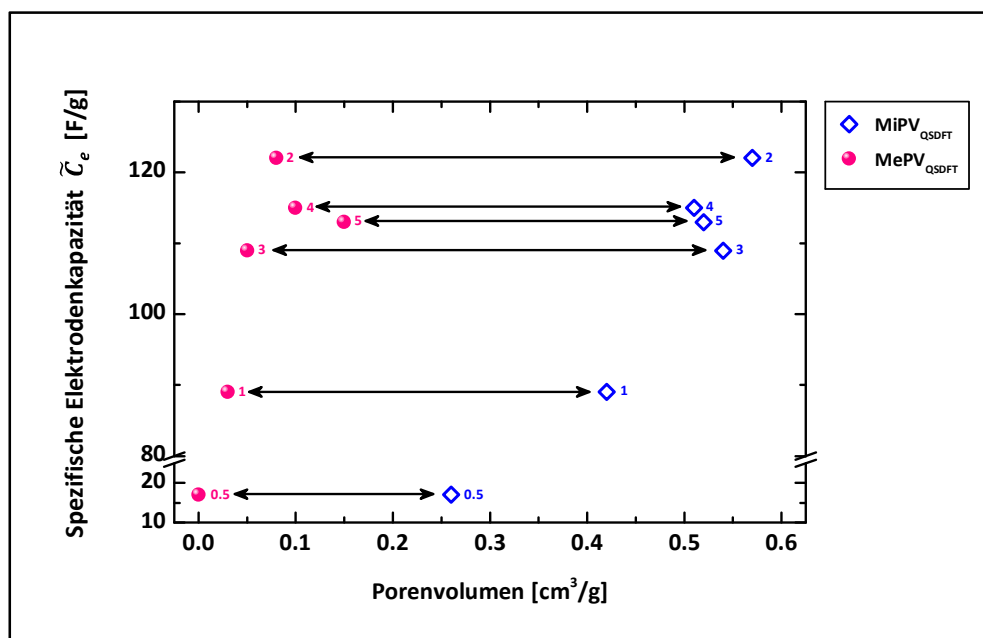


Abbildung 5.110: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von dem Mikro- und Mesoporenvolumen nach der QSDFT für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazit; Bezifferung: Massenanteil des Kaliumhydroxids

Auch die Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Zellspannung zeigt den anfänglichen Anstieg der Kapazität der beiden ersten Aktivierungsverhältnisse, um dann bei $C : KOH = 1 : 2$ [wt.] maximal zu werden (siehe *Abbildung 5.111*). Unübertroffen im Vergleich zu allen anderen Aktivmaterialien ist die dem Idealverlauf sehr nahe kommende rechteckige Form der CV-Kurve. Gerade bei der zweiten und vierten Aktivierungsstufe ist die Antwort des Systems durch den senkrechten Anstieg der Kapazität in einem minimalen Spannungsbereich von 0.08 V extrem schnell, was auf einen sehr geringen Widerstand in der Kohlenstoffmatrix schließen lässt. Das heißt, bereits in kürzester Zeit können sich sehr viele Ionen aus dem Elektrolyt an der Kohlenstoffoberfläche anlagern und eine hohe Kapazität generieren. Dies könnte auf ein weniger stark vernetztes Porensystem hindeuten, wodurch die Ionen keinen langen Diffusionsweg bis zur Adsorption auf der Oberfläche zurücklegen müssen. Allerdings ist dadurch die Speicherkapazität sehr begrenzt, was eventuell durch weitere Untersuchungen von geeigneten Aktivierungen ausbaufähig wäre. Die Übersicht der Kennwerte aus der elektrochemischen Vermessung sind in der *Tabelle 5.36* angegeben. Die Pellettdichten sind durch die schwach ausgeprägte Porosität im Vergleich zu den anderen Aktivkohlenstoffen mit Werten um die 0.6 g/cm^3 hoch, wodurch auch die volumetrische Elektrodenkapazität insgesamt höher ausfällt.

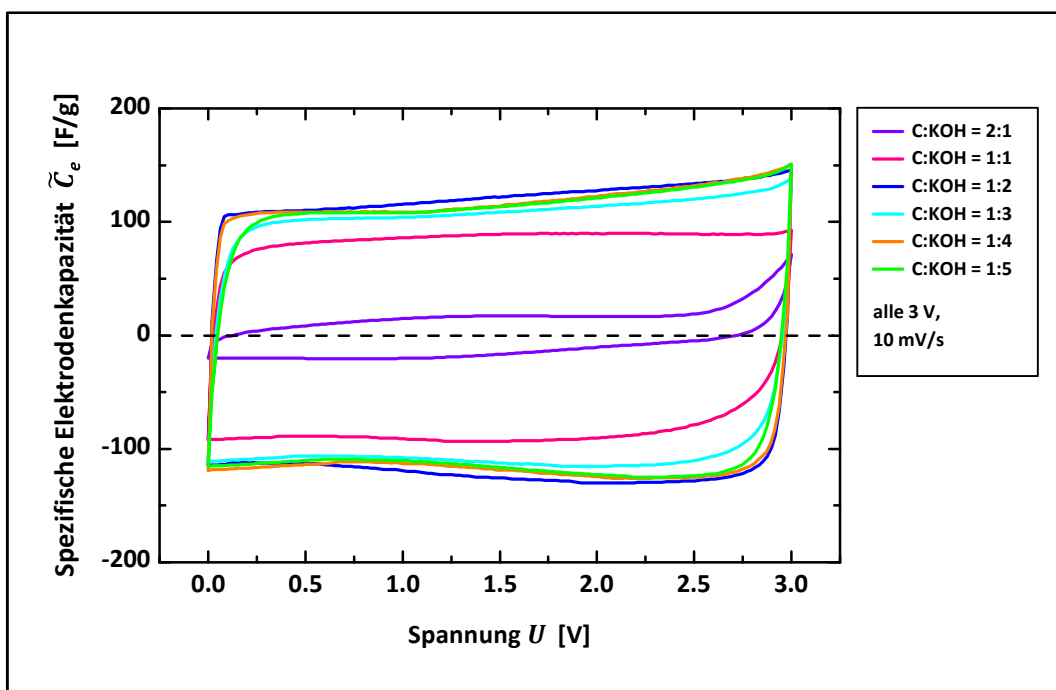


Abbildung 5.111: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V mit einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazit

C : KOH [wt.]	\tilde{C}_e [F/g]	ρ_{Pellet} [g/cm ³]	$C_{\text{vol.}}$ [F/cm ³]
2 : 1	17	0.88	15
1 : 1	89	0.79	70
1 : 2	122	0.64	78
1 : 3	109	0.69	75
1 : 4	115	0.64	74
1 : 5	113	0.58	66

Tabelle 5.36: Spezifische Elektrodenkapazitätswerte und die mit der Pelletdichte berechneten volumetrischen Elektrodenkapazitätswerte für den mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazit

Die Ragone-Plots für die aktivierte Anthrazitkohle (siehe *Abbildung 5.112*) zeigen weitere Schlüsseigenschaften dieses Rohstoffs, die von keinem anderen untersuchten erreicht wurden. Weit unterhalb aller anderen spezifischen Leistungs- und Energiewerte liegt die mit einem halben Gewichtsanteil aktivierte Probe, die unter der Energie von 3 Wh/kg bleibt. Jedoch bei einer langen Betriebszeit von 360 s erreichen die Kohlenstoffe ab der ersten Aktivierungsstufe Leistungswerte von 370 W/kg bei einer Energie von 25 – 37 Wh/kg. Bei der mittleren Betriebszeit von 36 s sind die Leistungen allerdings bereits im Wertebereich von 1700 – 2700 W/kg bei Energien zwischen 18 – 30 Wh/kg. Die weitere Reduzierung der Betriebszeit um ein zehnfaches auf 3.6 s ergibt für die erste, dritte und fünfte Aktivierungsstufe die maximalen Leistungen von 3000 – 4000 W/kg bei 5 Wh/kg. Doch die Aktivkohlenstoffe, die die höchsten Leistungswerte innerhalb der ganzen Materialentwicklungen dieser Arbeit hervorbrachten, ist der mit zwei und vier Massenanteilen des Kaliumhydroxids aktivierte Anthrazit. Bei einer schnellen Lade- und Entladezeit von nur 3.6 s erreichen diese beiden Materialien Leistungswerte von 7500 – 7900 W/kg, bei einer Energie von 6.5 Wh/kg, und bei noch schnelleren Zeiten bricht nur die Energie ein, bei stabil bleibender Leistung von über 6000 W/kg. Oder bei einem Einsatz zwischen 3.6 – 36 s sind zwischen 4000 – 6000 W/kg möglich, bei hohen Energien von über 10 Wh/kg.

Das Material mit der maximal erreichten spezifischen Elektrodenkapazität zeigt auch bei der Stabilität über die zunehmende Strombelastung die besten Werte (siehe *Abbildung 5.113*). Bis zu einem Stromfluss von 10.000 mA/g verliert dieser Kohlenstoff nur 15 % an speicherbarer Kapazität und bleibt als einziger über dem Wert von 100 F/g. Nur eine Aktivierungsstufe darunter, bei gleichen Massenanteilen, verliert das Material bei gleicher Zunahme des Stroms 37 % der Kapazität bis auf den Wert von 53 F/g. Doch auch bei noch höherer Strombelastung pro Gramm Material von 20 – 30 A brechen die Kapazitätswerte der beiden besten Materialien der zweiten und vierten Aktivierungsstufe stark ein und fallen auch unter die Marke von 50 F/g.

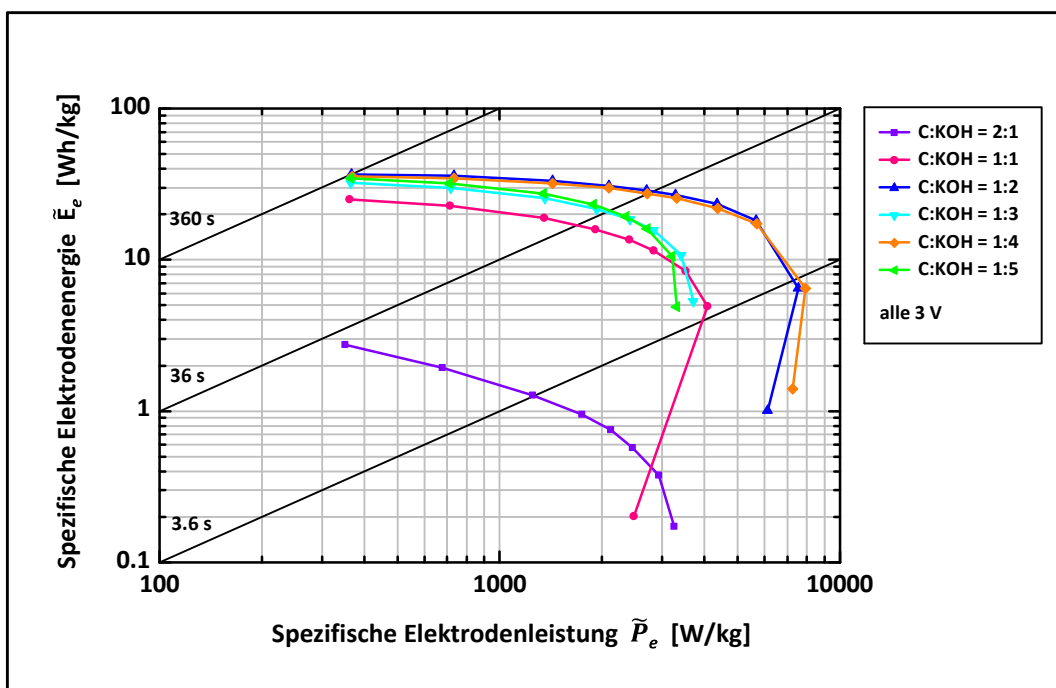


Abbildung 5.112: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung (Ragone-Diagramm) aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 3.0 V in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazit

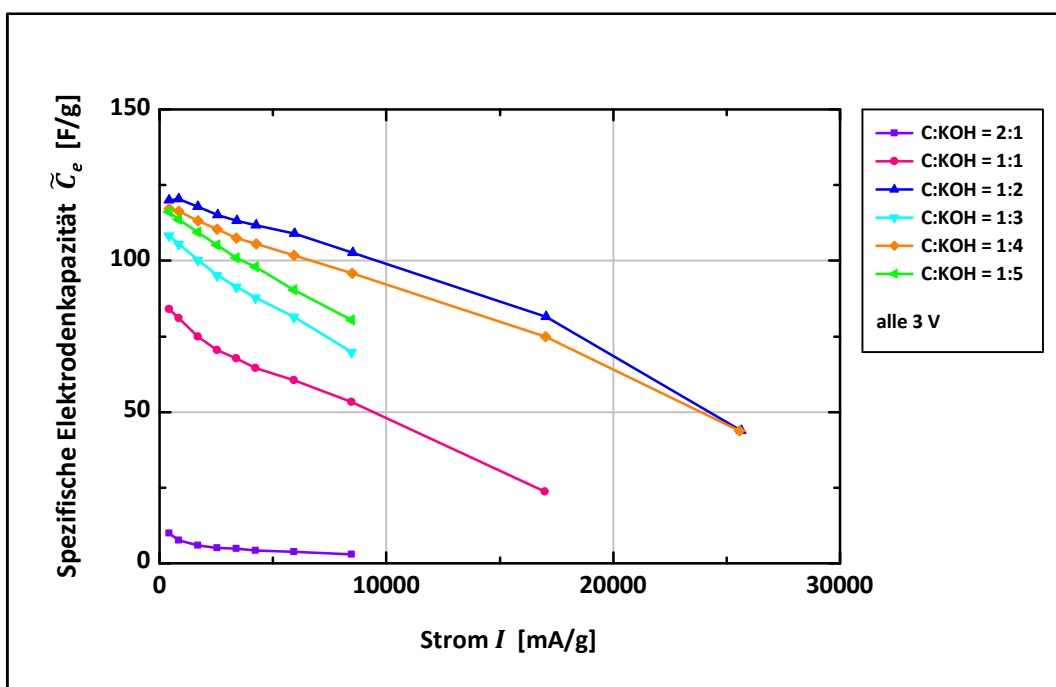


Abbildung 5.113: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung aus dem galvanostatischen Zyklieren bei einer Spannung von 3.0 V in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazit

5.5.3 CHARAKTERISIERUNG MIT QUASI-REFERENZELEKTRODE

Fünf Aktivkohlenstoffe aus der chemischen Aktivierung des Anthrazits wurden wie die Aktivkohlenstoffe aus den anderen Rohstoffen, mit der Quasi-Referenzelektrode aus Platindraht in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN bis zu einer Spannung von 3.0 V vermessen. Die Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die negativen und positiven Elektroden sind in der *Abbildung 5.114* aufgetragen. In Bezug auf Elektronentransferprozesse sind im Bereich der maximalen Spannung an der Anode bei allen Aktivierungsstufen nur leichte Oxidationen erkennbar. Allerdings zeigen an dieser Elektrode alle fünf Aktivkohlenstoffe eine CV-Kurve in Form eines „Schmetterlingsflügels“. Das heißt, durch die Erhöhung der Spannung an der Anode kann die Beweglichkeit der BF₄⁻-Ionen zusätzlich erhöht werden und die Ionen können weiter in das Porennetzwerk gedrückt werden, wo sie tief im Inneren der Porositätsstruktur mehr Kapazität generieren. Dagegen zeigen alle CV-Verläufe der Kathode eher eine rechteckige Form, was für ein rein kapazitives Verhalten der Doppelschicht aus den TEA⁺-Ionen spricht. Die geringsten spezifischen Kapazitäten, sowohl an der Anode als auch an der Kathode, erzielt das im gleichen Verhältnis aktivierte Material. Der höchste Spannungswert an der Kathode mit 1.67 V ergibt die geringste Kapazität mit 84 F/g. An der Anode generieren die BF₄⁻-Ionen einen Wert von 97 F/g. Im Vergleich ergab die Bestimmung der Elektrodenkapazität aus der Messung des Gesamtsystems einen Wert von 90 F/g. Die zweite Aktivierungsstufe ergibt die maximale spezifische Elektrodenkapazität von 123 F/g an der positiven Elektrode, durch die Adsorption der BF₄⁻-Ionen. Die negative Elektrode liefert den kontrollierenden kapazitiv niedrigeren Beitrag von 118 F/g, der aber auch innerhalb der Versuchsreihe der höchste Wert für die Adsorption der TEA⁺-Ionen ist. Dies sind die maximalen Elektrodenkapazitätswerte, die für den chemisch aktivierten Anthrazit erreicht wurden. Wo die Charakterisierung des Gesamtsystems die maximale Kapazität für die zweite Aktivierungsstufe aufzeigte, sind nun ebenfalls die einzelnen Werte der Elektroden maximal (vgl. *Tabelle 5.37*). Bei der Aktivierung mit fünf Massenanteilen des Kaliumhydroxids ergibt die Auswertung der Kapazität an der Kathode einen ebenfalls hohen Wert durch die Anlagerung der TEA⁺-Ionen mit 117 F/g. Ab der dritten Aktivierungsstufe liegen die Elektrodenkapazitätswerte der Kathode über denen der Anode, so dass die BF₄⁻-Adsorption die bestimmende Komponente für die gesamte Testzelle ist. Auch die für die dritte und vierte Aktivierungsstufe gefundenen Tendenzen der Gesamtkapazitäten aus den Quasi-Referenzelektroden-Messungen stimmen mit dem Verlauf der Kapazitätswerte aus der elektrochemischen Charakterisierung des Gesamtsystems überein. Die Kapazität fällt deutlich bei der Verwendung von drei statt nur zwei Gewichtsanteilen des Kaliumhydroxids ab, um dann erneut anzusteigen. Die Erklärung dieser schwankenden Kapazitätswerte ist in den Porositätseigenschaften des Aktivkohlenstoffs aus Anthrazit begründet. Die Auswertung der Porenradienverteilungen (vgl. *Abbildung 5.109*) ergab eine unregelmäßige Verteilung des Mikro- und Mesoporenvolumens vom Gesamtporenvolumen nach der QSDFT (vgl. *Tabelle 5.35*). Das Mikroporenvolumen von 93 % bei der ersten Stufe, nimmt bei der zweiten Stufe auf 88 % ab, wo die Quasi-Referenzelektrode den maximalen Kapazitätswert für die BF₄⁻-Ionen ergibt. Das heißt, die 12 % der Mesoporen reichen aus, um die BF₄⁻-Adsorption zu steigern. Dann bei der dritten Stufe erhöht sich das

Mikroporenvolumen erneut und die Mesoporen nehmen ab, was wiederum zu einer schlechteren Adsorption der negativen Elektrolytionen und einer niedrigeren Kapazität führt. Bei der Aktivierungsstufe vier und fünf nimmt dann das Mikroporenvolumen wieder ab und die Mesoporen zu, was eine Steigerung der Elektrodenkapazität auf Seiten der Kathode zur Folge hat.

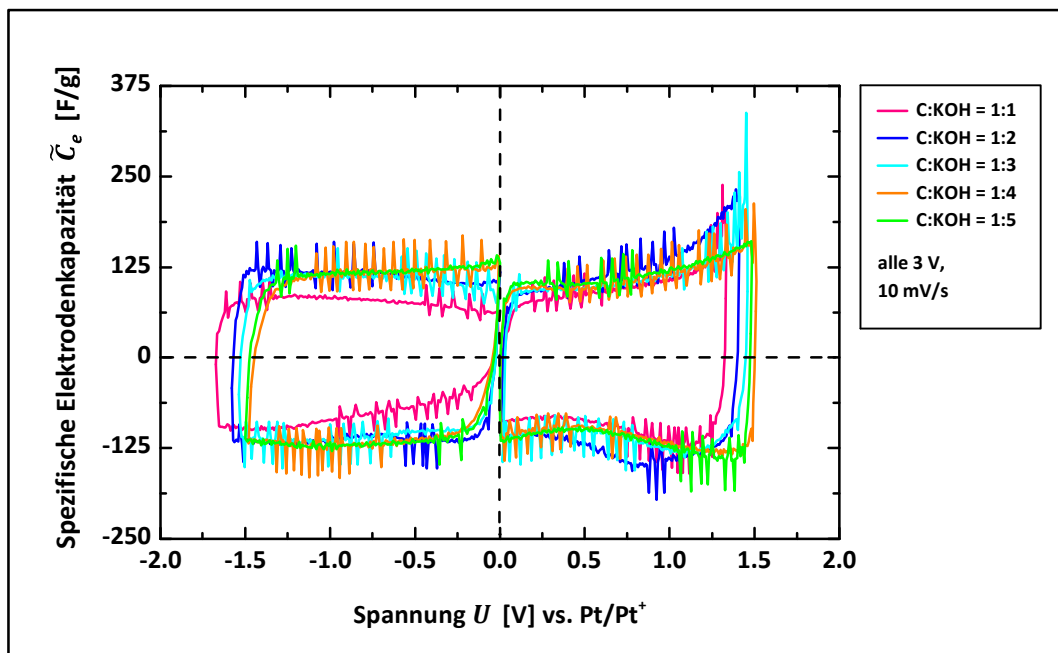


Abbildung 5.114: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung für die Anode und Kathode aus der zyklischen Voltammetrie mit Quasi-Referenzelektrode (Platindraht) von 0 – 3 V und einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazit

KOH-Anteil [wt.]	\tilde{C}_{Zelle} (Zellmessung) [F/g]	\tilde{C}_e (Zellmessung) [F/g]	U^+ [V]	U^- [V]	\tilde{C}_e^+ [F/g]	\tilde{C}_e^- [F/g]
1	23	90	1.33	1.67	97	84
2	30	121	1.41	1.58	123	118
3	27	109	1.46	1.54	104	110
4	28	113	1.51	1.48	105	116
5	29	114	1.48	1.50	110	117

Tabelle 5.37: Spannungs- und spezifische Kapazitätswerte für die einzelnen Elektroden des mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazits im Vergleich zu den ermittelten Werten aus der Messung des Gesamtsystems

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Mesoporenanteil sehr wichtig ist für das Erreichen von Maximalkapazitäten. Hochmikroporöse Materialien erreichen nie die spezifischen Elektrodenkapazitäten, wie ein Aktivkohlenstoff mit einem gewissen Anteil an Mesoporen. Bei der fünften Aktivierungsstufe ist der Mesoporenanteil innerhalb der gesamten Versuchsreihe mit 22 % am höchsten und die Messung mit Quasi-Referenzelektrode hat gezeigt, dass folglich die Adsorption der TEA^+ -Ionen mit am stärksten ist, im Vergleich zu den vier vorangegangenen Aktivierungsstufen. Die maximale Elektrodenkapazität wird in der Anwendung eindeutig für die zweite Aktivierungsstufe erreicht. Auch hier führen die unterschiedlichen Elektrodenkapazitäten zu verschiedenen Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung, die in Form des Ragone-Diagramms, in der *Abbildung 5.115* zu sehen sind. Auf Seiten der Anode folgen die spezifischen Energien und Leistungen nahezu identisch der Staffelung ihrer Aktivierungsstufen. Denn bei einer geringen Strombelastung steigern sich die Energien von der ersten über die zweite, dritte, vierte hin zur fünften Aktivierungsstufe mit dem höchsten Wert von an die 40 Wh/kg. Auch bei einer mittleren Betriebszeit von 36 s bleibt diese Reihenfolge erhalten und erst bei noch schnelleren Zeiten verändert sich die Reihenfolge, aber auch bei großen Strömen, also schnellen Lade- und Entladezeiten, zeigt der Aktivkohlenstoff der fünften Stufe einen hohen spezifischen Energiewert von knapp über 10 Wh/kg, bei einer spezifischen Leistung von 7000 W/kg. Dagegen bunt durcheinander gewürfelt sind die Aktivierungsstufen bei den Energie- und Leistungswerten aus der Adsorption der TEA^+ -Ionen an der Kathode. Spitzenreiter ist hier die zweite Aktivierungsstufe mit 50 Wh/kg zu Beginn, die dann mit Zunahme der spezifischen Leistung auf 7000 W/kg, auf unter 15 Wh/kg abfällt.

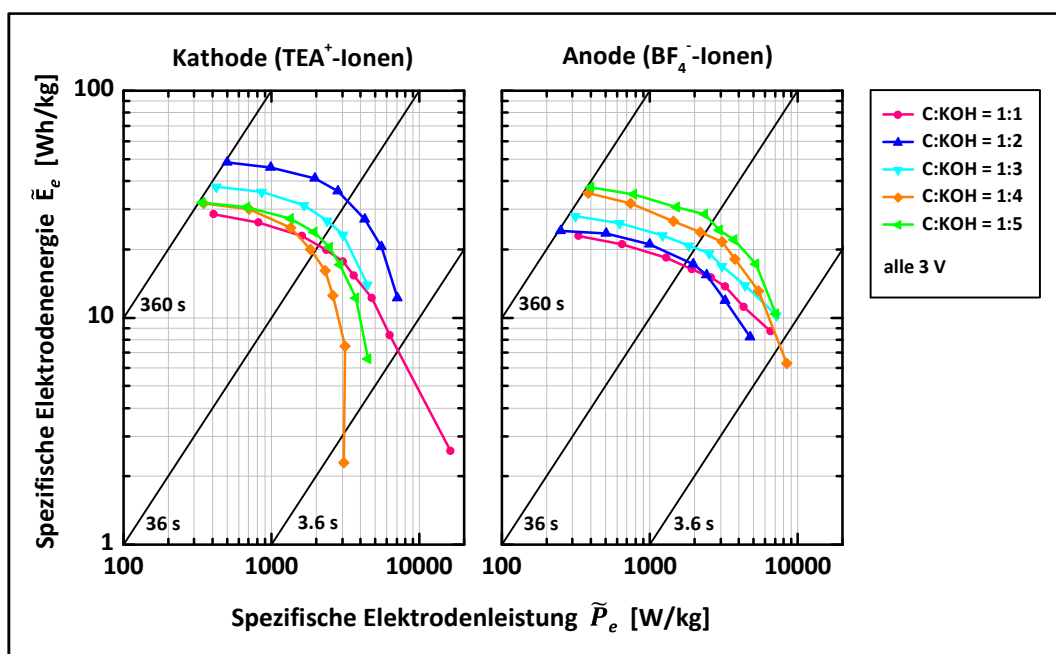


Abbildung 5.115: Abhängigkeiten der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung in getrennter Auftragung für die Anode und Kathode aus dem galvanostatischen Zyklisieren bis 3.0 V in 1M TEABF_4/AN für den chemisch in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid aktivierten Anthrazit

Allerdings bleiben die übrigen Aktivierungsstufen unter einer spezifischen Energie von 40 Wh/kg. Erstaunlich ist, dass die höchsten Werte an der Kathode mit einem zu 88 % mikroporösen Material (vgl. *Tabelle 5.35*) generiert werden. Bei den Aktivkohlenstoffen aus dem Petrolkoks schien es, dass mikroporöse Porenkanäle schwer zugänglich für die größeren Kationen sind, was sich für die Kapazitätsgenerierung bei dem mikroporösen Anthrazit gänzlich anders verhält, denn hier scheint sich die Ionengröße mit der Mikroporosität nicht zu widersprechen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass generell das Kapazitätsniveau ein vollständig anderes ist, denn wo der Aktivkohlenstoff aus dem Petrolkoks an die 170 F/g erreicht, erreicht der Aktivkohlenstoff des Anthrazits lediglich an die 120 F/g, was 30 % weniger entspricht.

Zusammenfassend konnten auch für den aktivierten Anthrazit die Erkenntnisse aus der Gasadsorption und der elektrochemischen Charakterisierung durch die Methode der Messung mit Quasi-Referenzelektrode untermauert, bestätigt und detailliert ergänzt werden.

5.6 EVALUATION DER NANOSTRUKTURIERTEN AKTIVKOHLENSTOFFE

Für die unterschiedlichen Rohstoffe, die Braunalge *Lessonia nigrescens*, den Petrolkoks, den Pechkoks, den Acetylenkoks und die Anthrazitkohle, wurden in den voranstehenden Kapiteln die Versuchsreihen detailliert vorgestellt. Abschließend werden nun die jeweils „besten“ Aktivkohlenstoffe aus der chemischen Aktivierung mit Kaliumhydroxid eines Rohstoffes miteinander evaluiert. Am „besten“ im Sinne der geeignetsten Materialeigenschaften in Bezug auf die Anwendung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator. Dazu wurden noch einmal alle ermittelten Werte aus der Gasadsorption und der elektrochemischen Charakterisierung gesichtet und letztendlich wurden die „besten“ Materialien nach dem wichtigsten Kriterium der spezifischen Elektrodenkapazität für den Vergleich ausgewählt. Auch wenn das ein oder andere Aktivmaterial in der Isotherme ein höheres Adsorptionsvolumen und damit eine höhere Porosität zeigte, für die Anwendung ist absolut entscheidend, wieviel Elektrolytionen tatsächlich adsorbiert werden und aufgrund dessen wurden die zu vergleichenden Materialien danach ausgesucht. Im Einzelnen handelt es sich dabei um die nachträglich im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 5 aktivierte Braunalge *Lessonia nigrescens* (**LN 1 : 5**), den im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 4 aktivierten Petrolkoks (**PLK 1 : 4**), den im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 4 aktivierten Pechkoks (**PHK 1 : 4**), den im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 4 aktivierten Acetylenkoks (**ACK 1 : 4**) und die im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 2 aktivierte Anthrazitkohle (**ANK 1 : 2**). Alle Aktivkohlenstoffe wurden bei einer Ofentemperatur von 850°C, einer Aktivierungszeit von 15 min, einer Heizrate von 5 K/min und einem Stickstofffluss im Ofen von 2 L/min hergestellt.

Für diese fünf Materialien sind die Isothermen aus der Gasadsorptionsanalyse mit Stickstoff in der *Abbildung 5.116* aufgetragen. Der poröse Kohlenstoff aus der Alge zeigt dabei als einziger einen Isothermenverlauf mit offener Hysterese zwischen der Adsorption und Desorption. Bereits aus diesem charakteristischen Verlauf ergeben sich Rückschlüsse auf die im Material vorliegenden Porositätseigenschaften. Der kontinuierliche Anstieg des adsorbierten Volumens lässt auf eine breite Porenradienverteilung im Mesoporenbereich schließen und der zusätzliche Anstieg des Volumens nahe einem Relativdruck von eins ist ein Indiz für vorhandene Makroporen, die sich erst bei diesem Druckverhältnis füllen. Auch das höher liegende Niveau des Volumens bei der Desorption im Vergleich zur Adsorption charakterisiert Mesoporen im analysierten Aktivkohlenstoff. Die übrigen vier Vergleichsmaterialien zeigen dagegen ab einem Relativdruck von 0.3 ein stabiles Niveau des adsorbierten Volumens und auch kein Hystereseverhalten der Isotherme, wodurch Makroporen und größere Mesoporen in den Kohlenstoffen ausgeschlossen sind. Dies bedeutet, dass bereits ab diesem Druckverhältnis das gesamte Porennetzwerk mit adsorbiertem Gas gefüllt ist. Das höchste Adsorptionsvermögen, das gleichbedeutend ist mit der höchsten Porosität, erreichte die nachträglich mit fünf Massenanteilen des Kaliumhydroxids aktivierte Braunalge. Zu geringerem Adsorptionsvermögen gestaffelt folgen darauf der aktivierte Petrolkoks, der Pechkoks, der Acetylenkoks und abschließend mit dem niedrigsten Adsorptionsvolumen die aktivierte Anthrazitkohle.

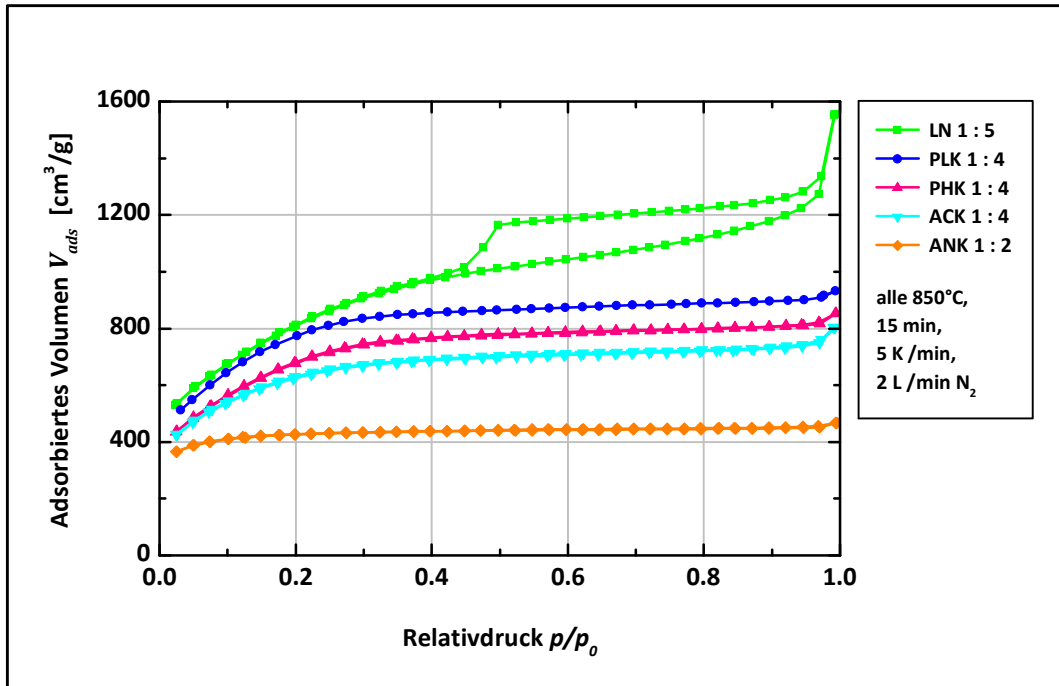


Abbildung 5.116: N_2 -Isothermen für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen mit der Braunalge, dem Petrolkoks, dem Pechkoks, dem Acetylenkoks und der Anthrazitkohle

Aus den bestimmten N_2 -Isothermen lassen sich bekanntermaßen die Oberflächenwerte, die Gesamt- und Mikroporenvolumina durch die Anwendung der unterschiedlichen Auswertemodelle ermitteln. Alle Voluminawerte sind in Abhängigkeit der *BET*-Oberfläche für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe in der *Abbildung 5.117* dargestellt. Bereits an den Oberflächenwerten lässt sich erneut eine deutliche Staffelung der Materialien, wie bei den Adsorptionsisothermen, erkennen. Die geringste *BET*-Oberfläche mit einem Wert von $1646 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht das beste Material der Versuchsreihe mit Anthrazit, gefolgt von dem besten Material der Versuchsreihe mit Acetylenkoks mit einem Wert von $2323 \text{ m}^2/\text{g}$. Über die Marke von $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ schaffen es die Aktivkohlenstoffe der Versuchsreihe mit dem Pechkoks mit einem Wert von $2545 \text{ m}^2/\text{g}$ und der Versuchsreihe mit dem Petrolkoks mit einem Wert von $2918 \text{ m}^2/\text{g}$. Jedoch die höchste *BET*-Oberfläche von allen optimierten Kohlenstoffen erreicht die nachträglich aktivierte Braunalge mit einem sehr hohen Wert von $2995 \text{ m}^2/\text{g}$. Dementsprechend am höchsten war auch das Gesamtporenvolumen sowohl nach *Gurvich*, als auch nach dem Modell der *QSDFT*, mit Werten von $2.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ bzw. $1.86 \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Gesamtporenvolumina der Vergleichsmaterialien verhalten sich exakt gestaffelt wie die *BET*-Oberflächen. Allerdings bei dem Mikroporenvolumen nach der *QSDFT* verhalten sich die Werte anders als das Gesamtporenvolumen. Den höchsten Volumenwert für die Mikroporen mit einem Durchmesser kleiner 2 nm erreicht der mit vier Massenanteilen des Kaliumhydroxids aktivierte Petrolkoks mit einem Wert von $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$, was einem Anteil von 46% am Gesamtporenvolumen entspricht. Den zweithöchsten Wert erreicht die am besten aktivierte Anthrazitkohle mit einem Wert von $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$, wobei der Anteil mit 88% am Gesamtporenvolumen sehr viel

höher ausfällt als für den aktivierten Petrolkoks. Ganz knapp unterhalb dieses Werts liegen der aktivierte Acetylenkoks, sowie die aktivierte Braunalge. Und im Vergleich aller optimierten Aktivkohlenstoffe besitzt der aktivierte Pechkoks das geringste Mikroporenvolumen nach der QSDFT mit $0.51 \text{ cm}^3/\text{g}$, was einem Volumenanteil von 43 % entspricht. Allerdings der geringste Anteil des Mikroporenvolumens vom Gesamtporenvolumen, war für die nachträglich aktivierte Braunalge mit nur 29 % zu verzeichnen. Dieses Ergebnis ließ bereits die Isotherme vermuten, denn die Porositätsstruktur dieses Aktivkohlenstoffs setzt sich aus mehreren unterschiedlichen Porenklassen zusammen, im Vergleich zu den übrigen vier Materialien. Eine tabellarische Übersicht für die genannten Werte der Oberflächen und Volumina der fünf besten Kohlenstoffpulver ist ergänzend in der *Tabelle 5.38* aufgeführt.

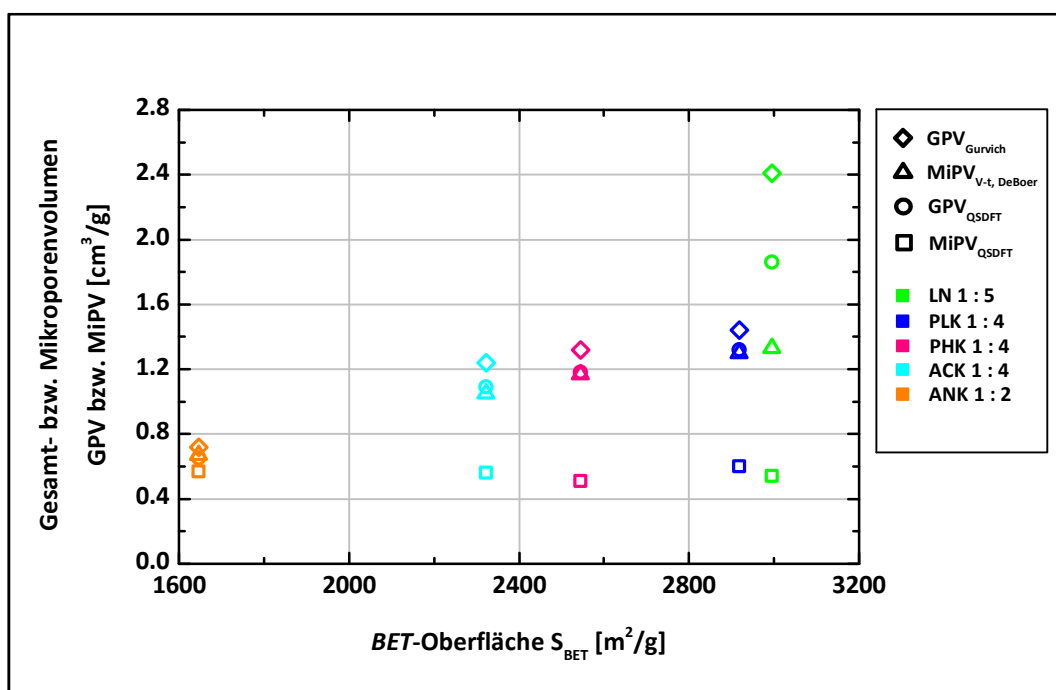


Abbildung 5.117: Abhängigkeiten des Gesamt- und Mikroporenvolumens von der BET-Oberfläche für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen mit der Braunalge, dem Petrolkoks, dem Pechkoks, dem Acetylenkoks und der Anthrazitkohle

Nach der detaillierten Porositätsbestimmung ist nun die Betrachtung der Porenradienverteilungen naheliegend. Die Mikro- und Mesoporenradienverteilungen aus einer CO_2 - und N_2 -Isotherme sind für die fünf Vergleichsmaterialien in der *Abbildung 5.118* zu sehen. Bei der Mikroporenradienverteilung ergaben sich für alle Materialien drei charakteristische Porenklassen mit den Radien von unter 0.2 nm, zwischen 0.25 – 0.3 nm und bei 0.41 nm.

Material	S_{BET} [m ² /g]	S_{QSDFT} [m ² /g]	GPV_{Gurvich} [cm ³ /g]	GPV_{QSDFT} [cm ³ /g]	$MPV_{V-t, \text{DeBoer}}$ [cm ³ /g]	MPV_{QSDFT} [cm ³ /g]	$MePV_{\text{QSDFT}}$ [cm ³ /g]	$MPO_{V-t, \text{DeBoer}}$ [m ² /g]	MPO_{QSDFT} [m ² /g]
LN 1 : 5	2995	2440	2.41	1.86	1.33	0.54 (29 %)	1.32 (71 %)	2599	1212 (41 %)
PLK 1 : 4	2918	2185	1.44	1.32	1.32	0.60 (46 %)	0.72 (54 %)	2866	1234 (57 %)
PHK 1 : 4	2545	1943	1.32	1.18	1.19	0.51 (43 %)	0.67 (57 %)	2506	1067 (55 %)
ACK 1 : 4	2323	1855	1.24	1.09	1.05	0.56 (51 %)	0.53 (49 %)	2265	1206 (65 %)
ANK 1 : 2	1646	1481	0.72	0.65	0.68	0.57 (88 %)	0.08 (12 %)	1632	1367 (92 %)

Tabelle 5.38: Gasadsorptionswerte für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen mit der Braunalge, dem Petrolkoks, dem Pechkoks, dem Acetylenkoks und der Anthrazitkohle

Eine Integration der Verteilungen ermöglicht die Flächenbestimmung für den jeweiligen Mikroporenradius, die wiederum untereinander verglichen werden können zur exakten Bestimmung des jeweiligen Anteils, was alleinig aus der Betrachtung nicht eindeutig hervor geht. Beispielsweise ergibt sich dabei für den aktivierten Acetylenkoks der größte Anteil für die kleinsten Mikroporen mit einem Radius von unter 0.2 nm und für die nachträglich aktivierte Alge der kleinste Anteil dieser Porenklasse. Den höchsten Anteil der Mikroporen mit einem Radius zwischen 0.25 – 0.3 nm und auch für den Radius bei 0.41 nm besitzt die aktivierte Anthrazitkohle. Den jeweils geringsten Anteil für diese beiden größeren Mikroporenradienklassen erreicht ebenfalls die nachträglich aktivierte Braunalge. Unterhalb der Mikroporenradienverteilungen sind in der *Abbildung 5.118* die Mesoporenradienverteilungen aufgetragen, wobei der Einschub den Radiusbereich zwischen 1 – 3 nm für die kleinsten Mesoporen vergrößert zeigt. Für alle fünf Aktivmaterialien ist erkennbar, dass ab einem Porenradius von 5 nm keine Porenklassen mehr innerhalb des Mesoporenbereichs bis zu einem Durchmesser von 50 nm auftreten. Für den Mesoporenbereich ergibt sich für alle Aktivkohlenstoffe nur eine Porenklasse mit einem Radius zwischen 1 – 2 nm, wobei den größten Anteil dieser Poren die aktivierte Alge besitzt. Dies ist auch deutlich im Einschub der Abbildung zu erkennen, aufgrund des sehr breiten Verteilungspeaks. Bei genauerer Betrachtung lässt dieser sogar ein Doppelmaximum erkennen, das heißt, der Verlauf zeigt die Überlagerung von zwei Maxima. Dabei besitzt eine Mesoporenklasse den Radius von 1.6 nm und die direkt im Anschluss folgenden Poren besitzen den Radius von 1.9 nm. Den zweit-höchsten Anteil der kleinsten Mesoporen erreicht der aktivierte Petrolkoks, gefolgt von dem Pechkoks und dem Acetylenkoks. Der geringste Mesoporenanteil liegt in der Porosität der aktivierten Anthrazitkohle vor. Dies war bereits in den Werten der Gasadsorptionsanalyse erkennbar, bei denen die Mikroporen 88 % vom Gesamtporenvolumen einnahmen. Hinzu kommt der deutlich kleinere Wert von 1.1 nm für den Radius der kleinsten Mesoporen im aktivierten Anthrazit, im Vergleich zur aktivierten Alge mit dem nahezu doppelten Wert von an die 2 nm.

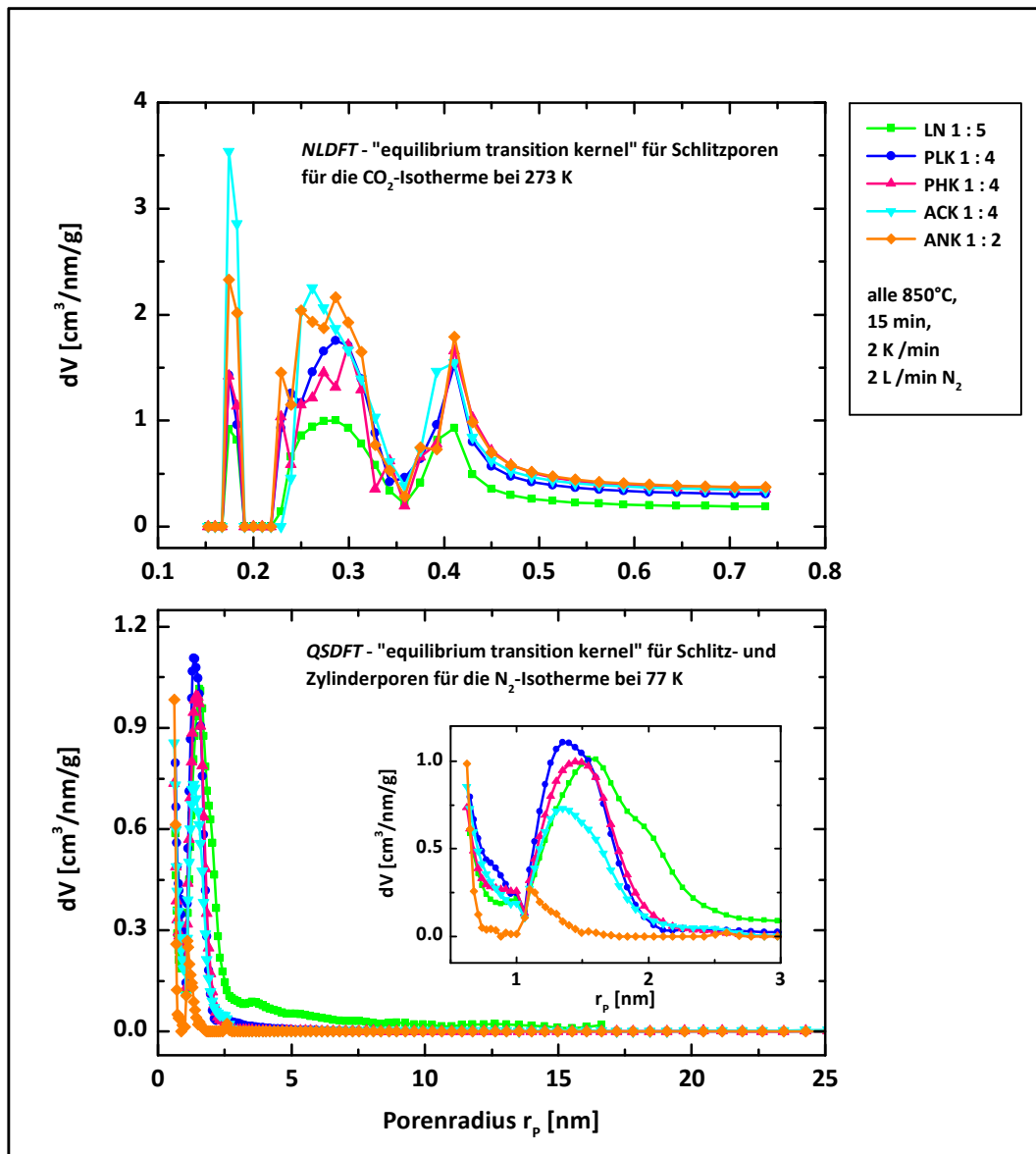


Abbildung 5.118: Die Porenradienverteilungen (differenzielles Volumen) der Mikro- (oben) und Mesoporen (unten) für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen mit der Braunalge, dem Petrolkoks, dem Pechkoks, dem Acetylenkoks und der Anthrazitkohle; Einschub: Porenradienverteilungen im Bereich der kleinsten Mesoporen von 1 – 3 nm

Im Anschluss des detaillierten Vergleichs der besten Materialien in Bezug auf deren Analyse mittels Physisorptionsmessungen, folgt nun der abschließende Vergleich der Ergebnisse aus der elektrochemischen Charakterisierung. Zunächst sind die Kapazitätsverläufe in Abhängigkeit der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN für alle fünf Aktivkohlenstoffe in der *Abbildung 5.119* gezeigt. Dabei erreichte innerhalb der Reihe der optimierten Materialien der im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 4 aktivierte Petrolkoks die höchste spezifische Elektrodenkapazität mit einem Wert von 175 F/g.

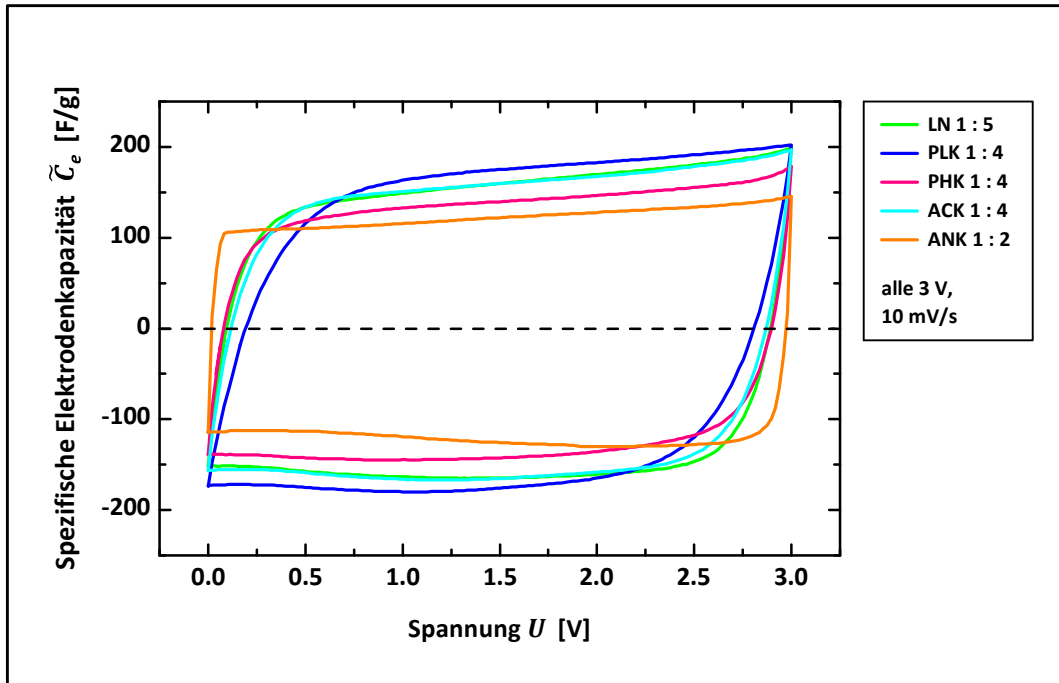


Abbildung 5.119: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Spannung aus der zyklischen Voltammetrie bis 3.0 V mit einer Vorschubspannung von 10 mV/s in 1M TEABF₄/AN für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen mit der Braunalge, dem Petrolkoks, dem Pechkoks, dem Acetylenkoks und der Anthrazitkohle

Nahezu gleiche Elektrodenkapazitäten erreichen der Aktivkohlenstoff der aktivierten Alge mit 161 F/g und des aktivierten Acetylenkoks mit 160 F/g. Deutlich niedrigere Werte von 140 F/g sind für den aktivierten Pechkoks und für den aktivierten Anthrazit mit 122 F/g zu verzeichnen. Allerdings ist bei den CV-Kurven erkennbar, dass sich das Antwortverhalten der einzelnen Materialien deutlich unterscheidet. Der am höchsten kapazitive Kohlenstoff liefert dabei das schlechteste Antwortverhalten, da er erst ab einem Spannungswert von über 1.0 V ein hohes Kapazitätsniveau erreicht. Wohin gegen der am niedrigsten kapazitive Kohlenstoff das schnellste Antwortverhalten zeigt und bereits bei einer minimalen Spannung von 0.1 V ein hohes Kapazitätsniveau von über 100 F/g erreicht. Dies resultiert aus dem Zusammenspiel aller charakteristischen Materialeigenschaften und lässt sich nicht speziell auf eine Eigenschaft zurückführen. Denn beispielsweise erst durch das Zusammenwirken von einer guten Kohlenstoffleitfähigkeit und einer sehr schnellen Ionendiffusion in das poröse Netzwerk ist solch ein schnelles Erreichen eines hohen Elektrodenkapazitätsniveaus möglich. Wo der eine Aktivkohlenstoff die höchste Kapazität generiert, besitzt ein anderer die besseren Materialeigenschaften für ein schnelles Laden- und Entladen. Jedoch konnten nicht alle „optimalen“ Eigenschaften in einem einzigen Aktivkohlenstoff vereint werden. Die höchste Elektrodenkapazität erreicht der aktivierte Petrolkoks und ein Ladeverhalten, wie bei einem idealen Kondensator in Form eines Rechtecks, lag bei der aktivierten Anthrazitkohle vor. Ergänzend sind alle Werte für die spezifischen Elektrodenkapazitäten, die Pellettdichten und die volumetrischen Elektrodenkapazitäten in der *Tabelle 5.39* angegeben.

Material C : KOH [wt.]	\tilde{C}_e [F/g]	ρ_{Pellet} [g/cm ³]	$C_{\text{vol.}}$ [F/cm ³]
LN 1 : 5	161	0.22	35
PLK 1 : 4	175	0.36	63
PHK 1 : 4	140	0.36	50
ACK 1 : 4	160	0.45	72
ANK 1 : 2	122	0.64	78

Tabelle 5.39: Spezifische Elektrodenkapazitätswerte und die mit der Pellettdichte berechneten volumetrischen Elektrodenkapazitätswerte in 1M TEABF₄/AN für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen mit der Braunalge, dem Petrolkoks, dem Pechkoks, dem Acetylenkoks und der Anthrazitkohle

Sehr überraschend ist auch das Ergebnis des Vergleichs der spezifischen Elektrodenenergien in Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenleistungen aus dem galvanostatischen Zyklisieren bis 3.0 V im organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN für die fünf optimierten Materialien (vgl. *Abbildung 5.121*). Aufgrund der direkten Proportionalität der Energie zur Kapazität (vgl. Gleichung (2.7)) liegt die Vermutung nahe, dass der Aktivkohlenstoff mit der höchsten Elektrodenkapazität auch die besten Eigenschaften bei der Auftragung im *Ragone*-Diagramm zeigt. Doch dazu muss zunächst die Kapazitätsstabilität bei steigender Strombelastung betrachtet werden, was gleichbedeutend ist mit schnellerem Laden und Entladen. Dies ist in der *Abbildung 5.120* zu sehen und daraus resultiert letztendlich der gezeigte *Ragone*-Plot in *Abbildung 5.121*. Der aktivierte Petrolkoks besitzt bei der geringsten Strombelastung von knapp über 400 mA/g die höchste spezifische Elektrodenkapazität, doch drastisch ist der Einbruch der Kapazität um fast 50 % bei einem Strom von an die 4250 mA/g. Dieser Kapazitätsrückgang stellt den größten Verlust innerhalb der Reihe der besten Materialien dar. Kein anderer der besten fünf Aktivkohlenstoffe weist solch einen Verlust bei gleicher Erhöhung der Strombelastung auf. Dagegen besitzt der am niedrigsten kapazitive Aktivkohlenstoff aus Anthrazit die beste Kapazitätsstabilität, denn selbst bei einer Erhöhung der Belastung um mehr als das zwanzigfache verliert das Material lediglich nur 14 % seiner Anfangskapazität, was innerhalb der Reihe der besten Materialien den geringsten Kapazitätsverlust bei schnellem Laden und Entladen darstellt. Diese besondere Eigenschaft der aktivierten Anthrazitkohle macht sich ebenfalls wie bereits vorweg angedeutet im *Ragone*-Diagramm bemerkbar, das für die fünf ausgewählten Materialien in der *Abbildung 5.121* zu sehen ist. Unter allen hergestellten Aktivkohlenstoffen war kein vergleichbares Material mit derart hohen Werten für die spezifische Elektrodenleistung zu finden. Und auch dessen lange Stabilität im Bereich der spezifischen Elektrodenenergie von über 20 Wh/kg bei einer spezifischen Elektrodenleistung bis 5000 W/kg ist unübertroffen.

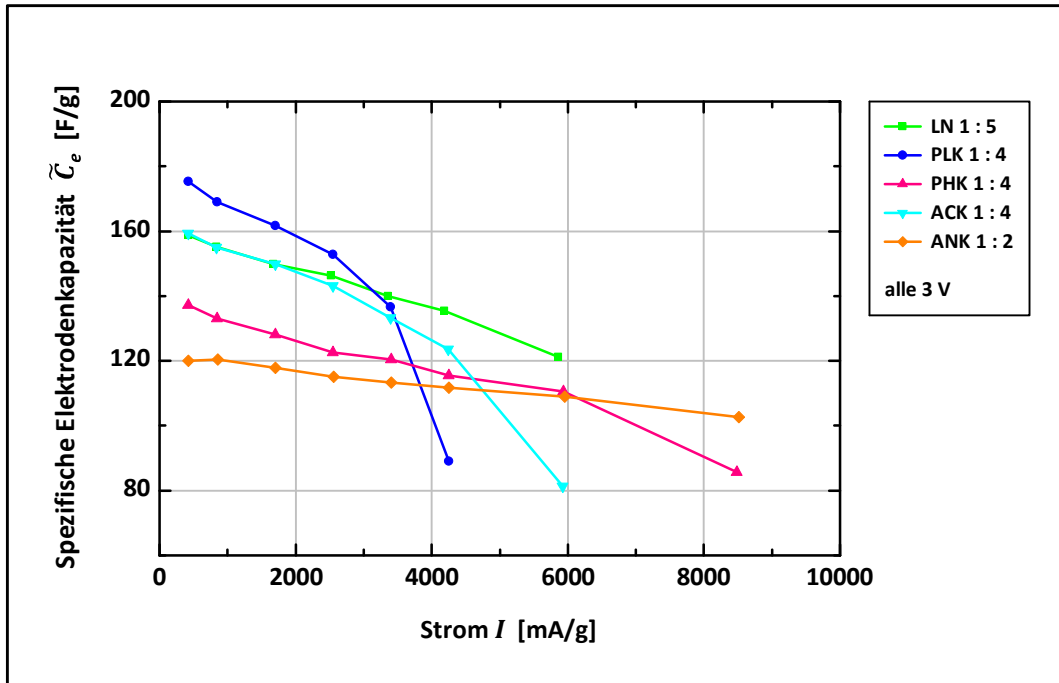


Abbildung 5.120: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenkapazität von der Strombelastung bei einer Spannung von 3.0 V aus dem galvanostatischen Zyklisieren in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen mit der Braunalge, dem Petrolkoks, dem Pechkoks, dem Acetylenkoks und der Anthrazitkohle

Beispielsweise bei einer spezifischen Elektrodenenergie von 20 Wh/kg erreicht der am höchsten kapazitive aktivierte Petrolkoks eine spezifische Elektrodenleistung von 940 W/kg, wohin gegen die am niedrigsten kapazitive aktivierte Anthrazitkohle eine sehr hohe spezifische Elektrodenleistung von 5000 W/kg liefert. Zudem sind bei diesem Aktivmaterial Spitzenwerte von an die 8000 W/kg bei einer sehr schnellen Betriebszeit von unter 3.6 s gemessen worden, wobei der aktivierte Petrolkoks bei gleicher Lade- und Entladezeit sowohl in seiner Energie, als auch Leistung komplett einbricht. Die Aktivmaterialien aus der Alge, dem Pechkoks und dem Acetylenkoks befinden sich mit ihren spezifischen Elektrodenleistungen im Zwischenbereich von 1000 W/kg bis knapp über 2000 W/kg. Der aktivierte Pechkoks und die nachträglich aktivierte Alge erreichen beispielsweise bei einer Betriebszeit von 36 s eine spezifische Energie zwischen 16 – 18 Wh/kg bei einer spezifischen Leistung von an die 2000 W/kg, wohin gegen der aktivierte Acetylenkoks nur eine Energie von ungefähr 15 Wh/kg und eine Leistung von an die 1500 W/kg erreicht. Ergänzend sind auch hier alle Kennwerte für die maximal erreichten Energien und Leistungen in der *Tabelle 5.40* zusammengefasst.

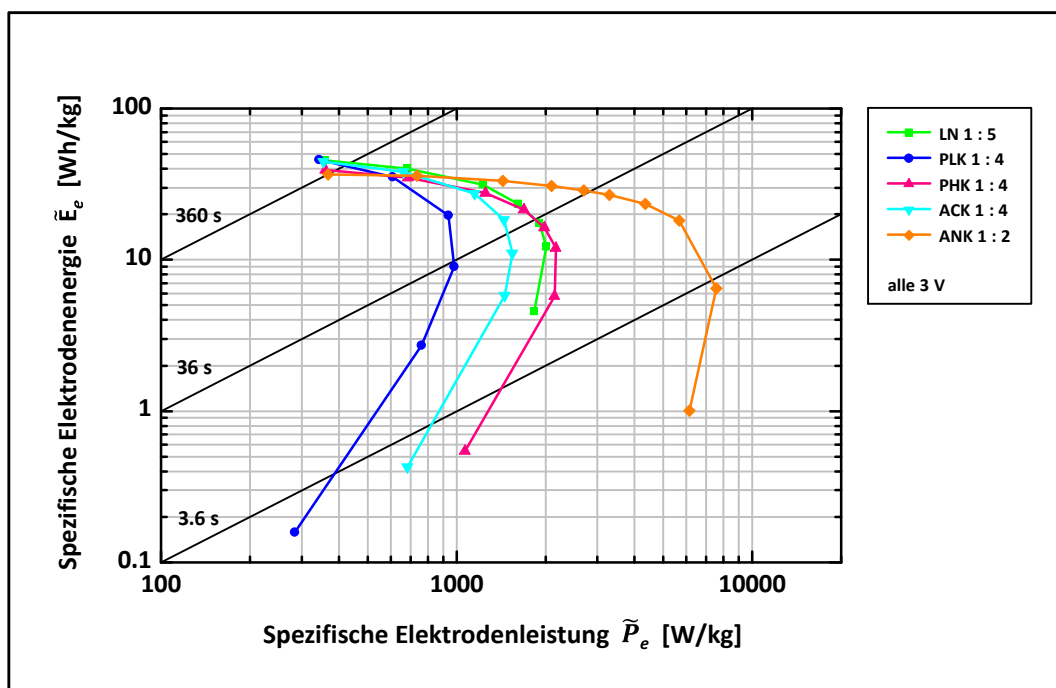


Abbildung 5.121: Abhängigkeit der spezifischen Elektrodenenergie von der spezifischen Elektrodenleistung bei einer Spannung von 3.0 V aus dem galvanostatischen Zyklisieren in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen mit der Braunalge, dem Petrolkoks, dem Pechkoks, dem Acetylenkoks und der Anthrazitkohle

Material C : KOH [wt.]	\tilde{C}_e [F/g]	E_{\max} [Wh/kg]	P_{\max} [W/kg]
LN 1 : 5	161	45	2014
PLK 1 : 4	175	46	981
PHK 1 : 4	140	39	2162
ACK 1 : 4	160	45	1546
ANK 1 : 2	122	37	7562

Tabelle 5.40: Spezifische Elektrodenkapazitäten, maximale Energien und Leistungen aus der zyklischen Voltammetrie und dem galvanostatischen Zyklisieren bei einer Spannung von 3.0 V in dem organischen Elektrolyt 1M TEABF₄/AN für die fünf ausgewählten Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen mit der Braunalge, dem Petrolkoks, dem Pechkoks, dem Acetylenkoks und der Anthrazitkohle

Letztendlich entscheidet immer die Anwendung darüber, welcher Aktivkohlenstoff zum Einsatz kommt. Dies hat der Vergleich der fünf „optimierten“ Materialien noch einmal verdeutlicht. Denn ist beispielsweise ein hoch kapazitives Material gefordert, das durchaus bei einer längeren Lade- und Entladezeit betrieben werden kann, so ist der aktivierte Petrolkoks der poröse Kohlenstoff der Wahl. Ist jedoch ein überaus kapazitätsstabiles Material für sehr schnelle Lade- und Entladevorgänge gefordert und können gleichzeitig leichte Abstriche bei der Kapazität akzeptiert werden, so ist die aktivierte Anthrazitkohle unübertroffen in ihren Materialeigenschaften. Das universell einsetzbare *Supercap*-Material, das alle Anwendungsanforderungen abdeckt, konnte trotz der sehr umfangreichen vorliegenden Arbeit nicht gefunden werden, aber dennoch wurden sehr gute Ergebnisse für unverzichtbare Kenngrößen eines *EDLCs*, mit den verwendeten Aktivkohlenstoffen aus den unterschiedlichen Rohstoffen, erzielt.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kohlenstoffmaterialien mit Porositäten im Nanometerbereich für die Anwendung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator (*engl. electric double layer capacitor, EDLC* oder *Superkondensator*) hergestellt, charakterisiert und optimiert. Die Funktionsweise dieses Bauteils basiert auf der eines klassischen Plattenkondensators, wobei Elektrolytionen rein elektrostatisch ohne chemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche angelagert werden und eine dünne dielektrische Grenzschrift ausbilden. Die entscheidenden Eigenschaften für einen guten Superkondensator liefert dabei das Kohlenstoffmaterial, das als Elektrodenmaterial zum Einsatz kommt. Bei diesem Material soll eine möglichst hohe Oberflächenporosität auf Nanometerskala in Form kleinster Poren vorliegen. Dies wird über chemische oder physikalische Aktivierungsprozesse realisiert. Bei der chemischen Aktivierung wird ein unporöser Ausgangskohlenstoff mit chemischen Substanzen, wie Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid in bestimmten Massenverhältnissen vermischt und im Anschluss mit geeigneten Temperaturbehandlungen unter Ausschluss von Sauerstoff in ein hochporöses Kohlenstoffmaterial umgewandelt. Bei der physikalischen Aktivierung wird dagegen der unporöse Kohlenstoff bei hohen Temperaturen mit Gasen wie Kohlenstoffdioxid oder Wasserdampf behandelt und dadurch ebenfalls eine poröse Struktur erzeugt. Diese Materialien sind bereits seit Jahrzehnten bekannt und werden als Aktivkohlenstoffe bezeichnet. Aktuelle Forschungsaktivitäten der Materialentwicklung für Superkondensatoren auf Kohlenstoffbasis beschäftigen sich unter anderem mit der genauen Anpassung der Porengröße an die Dimensionen der Elektrolytionen [66, 69 – 71], um spezifische Kapazitäten, Energien und Leistungen des Kondensators zu maximieren.

Der Superkondensator wird aktuell beispielsweise in der Hybridtechnologie für Automobile eingesetzt. Dabei dient er als Additivkomponente zu einem klassischen Akkumulator und einem konventionellen Verbrennungsmotor. Diese Technologie stellt die Vorstufe zur reinen Elektromobilität dar, die aufgrund der weltweiten Ressourcenproblematik zukunftsnahe umgesetzt werden soll. Die grundlegende Idee und ein Ziel der Arbeit war somit die Herstellung eines für die Anwendung sehr guten Kohlenstoffmaterials aus einem nachwachsenden Rohstoff. Motiviert durch vielversprechende Untersuchungen der Braunalge *Lessonia nigrescens* [25 – 27] untersuchte ich in einem ersten Schritt das Potenzial dieser Pflanze als mögliches EDLC-Material. Als die Möglichkeiten dieses Materials ausgeschöpft waren und sich als begrenzt herausstellten, wurden weitere allerdings bereits hochreine Kohlenstoffe als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der hochporösen Kohlenstoffe herangezogen. Dies waren ein Petrolkoks, ein Pechkoks, ein Acetylenkoks und die Anthrazitkohle. Der Fokus lag hier besonders auf den Möglichkeiten und der Optimierung der chemischen Aktivierung, die für alle vier Rohstoffe detailliert analysiert und diskutiert wurde. Um die Eigenschaften der Kohlenstoffporositäten auf genaueste Art und Weise erfassen zu können, stand eine sehr vielfältige Palette an modernsten Materialcharakterisierungsmethoden zur Verfügung, deren theoretische Grundlagen in Kapitel 4 erläutert wurden. Neben Physisorptionsmessungen zur Untersuchung der Porosität richtete sich ein weiterer Schwerpunkt auf die elektrochemischen Eigenschaften der verschiedenen Aktivkohlenstoffe, welche durch die quasistationäre Mess-

methode der zyklischen Voltammetrie und durch die dielektrische Spektroskopie bestimmt wurden. Anhand der zahlreichen Ergebnisse aus der Verwendung dieses breiten Spektrums moderner analytischer Methoden geht die Arbeit besonders ausführlich auf die bestimmenden Einflussfaktoren zur Kapazitäts- bzw. Energie- und Leistungsgenerierung ein und prüft die Verwendbarkeit der Materialien im Superkondensator.

Zunächst wurde bei den experimentellen Ergebnissen für die Braunalge *Lessonia nigrescens* in Kapitel 5.1.1 ein Überblick über die bereits durchgeführten Untersuchungen anhand der Veröffentlichungen in Fachzeitschriften gegeben. Biologische Rohstoffe, wie Algen, müssen vor ihrer chemischen oder physikalischen Aktivierung zunächst über eine Temperaturbehandlung unter Sauerstoffausschluss, der Pyrolyse, in ein Kohlenstoffmaterial überführt werden. Dabei besaß die verwendete Braunalge die einzigartige Eigenschaft einer Selbstaktivierung, aufgrund ihrer biologischen Zusammensetzung. Das heißt, durch die Pyrolyse der Alge entstand bereits ein Kohlenstoff mit sehr hoher innerer Porosität. Der dafür verantwortliche Inhaltsstoff ist das Natriumalginat, das als nächster Schritt ausführlich im Vergleich zu seinem Salz, der Alginsäure, beleuchtet wurde. Im Anschluss daran wurden die Pyrolyseparameter, wie Temperatur, Heizrate, Haltezeit und Inertgasfluss systematisch variiert, um die Ofenbedingungen für diesen Prozess zu optimieren. So konnten optimale Parameter bestimmt werden, um beispielsweise eine maximal poröse Oberfläche durch die reine Pyrolyse des Algenrohstoffs zu erreichen. Nach der Bestimmung optimaler Pyrolysebedingungen wurden die Kohlenstoffe aus der Alge in Kapitel 5.1.4 ausführlich mittels der Physisorptionsmessung untersucht. Ihre Porositätseigenschaften, wie Oberflächen, Porenvolumina und Porenradien wurden dabei detailliert diskutiert. Eine erste elektrochemische Charakterisierung im ein-molaren („1M“), organischen Elektrolytssystem TEABF_4/AN (*Tetraethylammoniumtetrafluorborat* in *Acetonitril*) durch die zyklische Voltammetrie ergab eine maximale spezifische Elektrodenkapazität von 100 F/g. Um das Potenzial dieses Rohstoffs noch weiter auszuschöpfen, wurden die pyrolysierten Kohlenstoffe noch zusätzlich aktiviert. Versuche einer zusätzlichen Zugabe des biologischen Inhaltsstoffs Natriumalginat erbrachten keine Verbesserung der Porositäts- und Kapazitätseigenschaften. Folglich wurde auf gängige Methoden einer chemischen und physikalischen Aktivierung zurückgegriffen. Dabei wurde für die chemische Aktivierung mit Kaliumhydroxid innerhalb der Versuchsreihe eine sehr hohe maximale BET-Oberfläche (Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller, BET [182]) von an die $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht. Dieser hohe Porositätswert steigerte zudem die spezifische Elektrodenkapazität in 1M TEABF_4/AN auf über 160 F/g. Sehr gute Ergebnisse konnten ebenfalls im Rahmen der physikalischen Aktivierung mit Kohlenstoffdioxid erzielt werden, mit vergleichbar hohen Oberflächen, aber einer geringeren spezifischen Elektrodenkapazität von ca. 140 F/g. Neben der elektrochemischen Charakterisierung im organischen Elektrolytssystem wurden auch ausgewählte Aktivkohlenstoffe der Braunalge in wässrigen Elektrolytssystemen untersucht. Im Gegensatz zum sauren Medium der Schwefelsäure, konnten für das alkalische Medium des Kaliumhydroxids die höchsten spezifischen Elektrodenkapazitäten generiert werden. Überaus interessante und detailreiche Informationen lieferten auch die Messungen der zyklischen Voltammetrie mit einer Quasi-Referenzelektrode aus Platin. Diese ermöglichten die getrennte Untersuchung der Kapazitäts-Spannungs-Verläufe für die Anode und Kathode. Da sich die gesamte Materialentwicklung für die elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren auf die Wechselwirkungen

zwischen den Porendimensionen im Aktivkohlenstoff und den Ausmaßen der Elektrolytionen fokussiert, konnten so die Eigenschaften der einzelnen Materialien sehr gut getrennt für die unterschiedlichen Ionensorten (TEA^+ und BF_4^-) im organischen Lösungsmittel Acetonitril beobachtet und diskutiert werden. Diese Methode brachte zusätzliche Erkenntnisse, die durch eine gesamtheitliche Charakterisierung von Anode und Kathode nicht identifizierbar waren. Speziell pseudo-kapazitive Elektrodenprozesse, die aufgrund von Redox-Reaktionen den Elektrodenkapazitätswert verfälschen können, konnten somit sichtbar gemacht werden. Neben hohen spezifischen Kapazitäts-, Energie und Leistungswerten ist für die technische Anwendung auch das Widerstands- und Leitfähigkeitsverhalten des Aktivkohlenstoffs von hoher Bedeutung. Denn im System der elektrolytgetränkten Aktivkohlenstoffelektrode beeinflussen auch die Leitfähigkeit und die Widerstände maßgeblich die Ionenadsorption und folglich die Kapazitätsgenerierung im Superkondensator. Aussagekräftige Messungen wurden dafür mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie durchgeführt. Das System wird dabei mit Wechselstrom frequenzabhängig analysiert, woraus sich das Impedanzverhalten ergibt. Für die Braunalge *Lessonia nigrescens* wurden in Kapitel 5.1.11 sowohl karbonisierte, als auch zusätzlich aktivierte Kohlenstoffe anhand dieser Methode charakterisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Aktivkohlenstoff mit der höchsten spezifischen Elektrodenkapazität auch die höchste Leitfähigkeit besitzt. Abgerundet wurde die ausführliche Darstellung und Diskussion der Aktivkohlenstoffe aus der Braunalge durch strukturelle Studien zu den Hochtemperatureigenschaften, die durch ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop gewonnen wurden. Einen weiteren wichtigen Beitrag zum Materialverständnis lieferte die abschließende Oberflächencharakterisierung mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, um das Bild der Aktivkohlenstoffeigenschaften weiter zu vervollständigen. Dabei konnten verschiedenste Oberflächenverbindungen, wie Carbonylgruppen, Laktone, Ketone oder Ethergruppen exakt identifiziert werden.

Im weiteren Verlauf der experimentellen Ergebnisse wurden zunächst zwei unterschiedliche Koksarten als potenzielle Rohstoffe untersucht, die als Nebenprodukte der Erdölaufbereitung entstehen. Bei diesen Rohstoffen besteht zur Generierung einer geeigneten Porosität für den Superkondensator lediglich die Möglichkeit einer physikalischen oder chemischen Aktivierung. Der Schritt der Pyrolyse wie bei organischen Rohstoffen entfällt hier vollständig.

Zu Beginn der experimentellen Versuche mit dem Petrolkoks wurden, wie bei der Braunalge, die Prozessbedingungen für die chemische Aktivierung genauer untersucht. Insbesondere die Aktivierungstemperatur, die Aktivierungszeit und der Inertgasfluss im Ofen wurden dabei verifiziert. Die Versuchsparameter, die bei diesem Rohstoff die besten Ergebnisse ergaben, wurden dann für die nachfolgenden chemischen Aktivierungen der anderen drei Rohstoffe beibehalten, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Der Petrolkoks wurde im Anschluss an die Bestimmung der Ofenparameter mit unterschiedlichen Massenanteilen des chemischen Aktivierungsreagenzes Kaliumhydroxid aktiviert. Im Anschluss daran wurden die so hergestellten Aktivkohlenstoffe mit unterschiedlichen Porositäten mittels Physisorptionsmessungen ausführlich charakterisiert und gegenüber gestellt. Dabei wurde die höchste BET-Oberfläche von über $3300 \text{ m}^2/\text{g}$ für alle durchgeführten Versuche der vorliegenden Arbeit erzielt. Die anschließende elektrochemische Zyklovoltammetrie im organischen Elektrolytssystem $1\text{M TEABF}_4/\text{AN}$ ergab zudem eine maximale spezifische Elek-

trodenkapazität von 175 F/g. Analog zum Rohstoff der Braunalge wurde der Koks ebenfalls in wässrigen Elektrolytsystemen charakterisiert, wobei das wässrige, alkalische Medium einer sechs-molaren Kaliumhydroxidlösung Spitzenwerte von an die 300 F/g realisierte. Eine physikalische Aktivierung mit Kohlenstoffdioxidgas war dagegen weniger erfolgreich, denn im Vergleich zum Referenzmaterial verschlechterten sich die Eigenschaften bei allen durchgeführten Aktivierungszeiten. Des Weiteren wurden die hochporösen Aktivkohlenstoffe der chemischen Koksaktivierung mit der Quasi-Referenzelektroden-Methode und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie bzw. die dielektrischen Materialeigenschaften untersucht. Dabei konnten aufgrund der sehr geringen Verunreinigungen im Ausgangs- und somit auch im Endmaterial für den Koksrohstoff pseudo-kapazitive Beiträge ausgeschlossen werden. Die sehr hohen spezifischen Elektrodenkapazitäten wurden durch die reine elektrostatische Ionenadsorption an der hochporösen Oberfläche generiert. Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie zeigten für die Elektrodenkohlenstoffe aus dem chemisch aktivierten Petrolkoks beachtenswerte kolossale Dielektrizitätskonstanten [258] von über 10^{10} im Niederfrequenzbereich von unter 1 Hz. Zudem konnte erneut gezeigt werden, dass der Aktivkohlenstoff mit der höchsten spezifischen Elektrodenkapazität auch die höchste Leitfähigkeit besitzt. Zur Untersuchung des Graphitierungs- bzw. Hochtemperaturverhaltens wurde der Rohkoks sehr hohen Temperaturen bis zu 3000°C ausgesetzt. Daraufhin wurden die Strukturgefüge optisch durch die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dabei sind strukturelle Unterschiede zwischen der hochtemperierten Braunalge *Lessonia nigrescens* und dem Petrolkoks zu erkennen. Der Koks bildet deutlich mehr graphitische Strukturen aus, wobei die Parallelität der einzelnen Graphenschichten und auch in einzelnen Bereichen die charakteristische C_6 -Ringstruktur des Graphits sehr gut erkennbar ist. Abgerundet werden die experimentellen Untersuchungen der Aktivkohlenstoffe aus dem Petrolkoks ebenfalls mit der Charakterisierung der Oberfläche durch die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie in Kapitel 5.2.9. Neben Kohlenstoffverbindungen wie Carbonylgruppen, Laktone, Phenole und Ethergruppen konnten dabei auch Rückstände der Kaliumverbindungen der chemischen Aktivierung nachgewiesen werden.

Im Anschluss an den Petrolkoks wurde als weiterer Rohstoff ein Pechkoks für die Herstellung hochporöser Kohlenstoffe verwendet. Dieser wurde ebenfalls nur chemisch mit Kaliumhydroxid aktiviert, anschließend im organischen Elektrolytsystem 1M TEABF₄/AN charakterisiert und die Ergebnisse diskutiert. Die generierten *BET*-Oberflächenwerte blieben mit knapp über 2500 m²/g unter den Maximalwerten des Pechkoks und auch die spezifischen Elektrodenkapazitäten fielen mit 140 F/g um 20 % geringer aus. Die Trennung der anodischen und kathodischen Vorgänge durch die elektrochemische Vermessung mit einer Quasi-Referenzelektrode zeigte bei diesen Aktivkohlenstoffen deutlich pseudo-kapazitive Beiträge aufgrund von Redox-Reaktionen an den Elektroden, wodurch sich die Ausgangszusammensetzung des Pechkoks eindeutig von der des Petrolkoks unterscheidet. Das ermittelte Widerstands- und Leitfähigkeitsverhalten durch die dielektrische Spektroskopie wurde ebenfalls als Kapitelabschluss für die Aktivkohlenstoffe aus dem Pechkoks betrachtet und diskutiert. Auch hier ergänzten sich die Ergebnisse mit der zyklischen Voltammetrie, denn die höchste ohne pseudo-kapazitive Beiträge erreichte spezifische Elektrodenkapazität ergab auch die höchste Leitfähigkeit im Aktivkohlenstoffmaterial.

Nach dem Petrol- und Pechkoks wurde zusätzlich ein weiterer Koks für die Herstellung der Aktivkohlenstoffe herangezogen. Dieser Koks fällt als Nebenprodukt bei der Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen an und wird deshalb umgangssprachlich als Acetylenkoks bezeichnet. Die chemische Aktivierung des Acetylenkokes in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Kaliumhydroxid ergab dabei maximale *BET*-Oberflächen von um die 2300 m²/g und eine hohe spezifische Elektrodenkapazität von 160 F/g im organischen Elektrolytssystem 1M TEABF₄/AN. Die Aktivkohlenstoffe aus diesem Rohstoff, der theoretisch gänzlich frei von Verunreinigungen ist, zeigten keinerlei Redox-Reaktionen während der elektrochemischen Zyklovoltammetrie von Anode und Kathode, wodurch ausschließlich eine reversible Doppelschichtkapazität vorlag. Neben kolossalen Dielektrizitätskonstanten von über 10¹⁰ zeigten die Aktivkohlenstoffe aus Acetylenkoks auch eindeutige Unterschiede der Leitfähigkeit im Kondensatorsystem, insbesondere im Niederfrequenzbereich, in dem die elektrostatischen Kapazitätsbeiträge ausgebildet werden. In Kapitel 5.4.4 zeigt der Aktivkohlenstoff mit der höchsten spezifischen Elektrodenkapazität auch die höchste Leitfähigkeit im organischen Elektrolytssystem.

Als einer von fünf Rohstoffen wurde abschließend die Kohleart mit den höchsten qualitativen Eigenschaften für die Aktivkohlenstoffherstellung verwendet. Diese Anthrazitkohle wurde ebenfalls chemisch mit Kaliumhydroxid aktiviert. Allerdings wirkte bei diesem Rohstoff die chemische Aktivierung nicht in dem Ausmaß, wie es bei den vier anderen Rohstoffen der Fall war. Demzufolge lag im Vergleich zur Wirkung des identischen Verfahrens bei den Koksen eine gehemmte Ausbildung hoher Porositäten vor. Es wurde lediglich eine maximale *BET*-Oberfläche von 1646 m²/g erreicht, bei gleichzeitig sehr geringer spezifischer Elektrodenkapazität von 122 F/g im organischen Elektrolytssystem 1M TEABF₄/AN. Unübertroffen zeigten sich die Aktivkohlenstoffe aus Anthrazitkohle in Bezug auf ihre Leistungswerte. Im Vergleich zu allen anderen Aktivkohlenstoffen, wurden hier die höchsten spezifischen Elektrodenleistungen von an die 8000 W/kg erzielt. Da es sich bei Anthrazitkohle ebenfalls um einen sehr reinen Kohlenstoff handelt, wurde hier die Kapazität nicht von pseudo-kapazitiven Beiträgen verfälscht, wie die Quasi-Referenzelektroden-Charakterisierung ergab.

Abschließend wurden die jeweils „optimierten“ Aktivkohlenstoffe aus den Versuchsreihen der unterschiedlichen Rohstoffe in einer Evaluation gegenüber gestellt (vgl. Kapitel 5.6). Ausgewählt wurden dafür die Materialien mit den höchsten spezifischen Elektrodenkapazitätswerten. Als ersten Schritt wurden die Eigenschaften aus den Ergebnissen der Gasadsorptionsanalyse für die fünf „besten“ Materialien miteinander verglichen, wobei der chemisch aktivierte Aktivkohlenstoff aus der Braunalge das höchste Gesamtporenvolumen und die höchste *BET*-Oberfläche besaß. Die besten elektrochemischen Werte erreichte allerdings der chemisch aktivierte Petrolkoks mit leicht geringerer *BET*-Oberfläche von 2918 m²/g, aber dem höchsten Mikroporenvolumenanteil von 46 % am Gesamtporenvolumen. Der im organischen System 1M TEABF₄/AN extrem hohe spezifische Elektrodenkapazitätswert von 175 F/g konnte nur für den mit vier Massenanteilen des Kaliumhydroxids aktivierten Petrolkoks erreicht werden und blieb für alle übrigen Aktivkohlenstoffe unerreicht. Im Vergleich zeigte der aktivierte Anthrazit in der Auftragung des Kapazitätsverlaufs in Abhängigkeit der Spannung als einziges Aktivmaterial einen rechteck-förmigen Verlauf, der dem idealen Kondensatorverhalten am nächsten kommt. Dies deutet auf einen sehr geringen inter-

partikulären Widerstand im Kohlenstoffgerüst hin, wodurch sich für diesen Aktivkohlenstoff die höchsten spezifischen Elektrodenleistungen ergaben. Bei einer Betriebszeit von 3.6 s zeigte das Material Leistungen im organischen Elektrolyt zwischen 7000 – 8000 W/kg, wohin gegen die vier anderen „optimierten“ Materialien lediglich Werte zwischen 400 – 1500 W/kg erreichten. Vor allem der am höchsten kapazitive Kohlenstoff bricht in seiner Leistungsstabilität bei höheren Strombelastungen und gleichzeitig schnelleren Lade- und Entladezeiten am stärksten von allen ein. Letztendlich konnte gezeigt werden, dass ein hochkapazitives Material nicht zwangsläufig auch das leistungsfähigste ist. Da es den „einen“ Aktivkohlenstoff, der allen Anwendungsanforderungen entspricht, nicht geben wird, muss immer nach Einsatzart entschieden werden. Liegt die Bedingung eines nachwachsenden Rohstoffs vor, so sind die Eigenschaften der Braunalge *Lessonia nigrescens* unübertroffen. Oder aber ist die Bedingung der maximalen spezifischen Kapazität gefragt, so sind die chemisch aktivierten Kokse die Aktivkohlenstoffe der Wahl. Sind jedoch bei enorm gesteigerter Leistung Abstriche der Kapazität akzeptabel, so zeigten die Aktivkohlenstoffe aus Anthrazitkohle die besten Ergebnisse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde anhand von fünf verschiedenen Rohstoffen beispielhaft der Weg von der Entwicklung, Charakterisierung und Optimierung nanostrukturierter Kohlenstoffporositäten bis hin zur Anwendung im elektrochemischen Doppelschichtkondensator aufgezeigt. Dabei wurden zahlreiche Aktivkohlenstoffe hergestellt, deren außergewöhnliches Potenzial für eine technische Anwendbarkeit mit einer überaus vielseitigen Herangehensweise der heutzutage verfügbaren Materialanalytik belegt wurde.

ANHANG

A. FEHLERRECHNUNG

Grundsätzlich kann experimentell nie fehlerfrei gemessen werden und aufgrund dessen ergibt sich immer eine Streuung von Messwerten, die in der Normalverteilung nach *Gauß* aufgetragen werden kann. Jeder angegebene Absolutwert ist damit fehlerbehaftet. In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch nicht für jeden einzelnen Wert eine Fehlerrechnung durchgeführt, sondern stattdessen werden im Folgenden einige Beispiele gegeben, um die Abweichung ausgewählter Kenngrößen einschätzen zu können. Zur Berechnung der prozentualen Fehlerwerte kamen die Methode der Standardabweichung und der *Gauß*'schen Fehlerfortpflanzung zur Anwendung.

STANDARDABWEICHUNG

Die Standardabweichung δ ist definiert als die Wurzel aus der Varianz $\text{Var}(x)$:

$$\delta = \sqrt{\text{Var}(x)} \quad (\text{A.1})$$

Die Varianz misst die Streuung der Werte relativ zum Erwartungswert und ist definiert als:

$$\text{Var}(x) = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist n die Anzahl der gemessenen Werte, x_k entspricht den einzelnen Messwerten und bei \bar{x} handelt es sich um das arithmetische Mittel. Dieses ist wiederum definiert als:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n x_k \quad (\text{A.3})$$

BEISPIEL 1: BERECHNUNG DER STANDARDABWEICHUNG FÜR DIE GEMESSENEN HÖHEN DER ELEKTRODEN-PELLETS EINES MATERIALANSATZES

Aus einem hergestellten Aktivkohlenstoffpulver wurden, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, Elektrodenpellets mit einem Durchmesser von ca. 1 cm gepresst, die dann für die elektrochemische Charakterisierung in Testzellen (vgl. *Abbildung 4.12*) verbaut wurden. Zur Bestimmung des Pelletvolumens und der Pelletdichte wurde von jedem einzelnen Pellet die Höhe gemessen und somit ein Mittelwert für alle Pellethöhen eines Aktivkohlenstoffmaterials ermittelt. Die zusätzlich anzugebende Standardabweichung für die Pellethöhe wurde wie folgt berechnet.

Gemessene Höhen der 20
hergestellten Pellets in [mm]:

0.299	0.315	
0.293	0.278	
0.260	0.276	
0.269	0.287	
0.306	0.257	
0.271	0.263	→ Arithmetisches Mittel $\bar{x} = 0.280$ mm
0.263	0.273	
0.309	0.285	→ Varianz $\text{Var}(x) = 0.000306$ mm ²
0.263	0.270	
0.273	0.296	→ Standardabweichung $\delta = 0.0175$ mm

Die mittlere Pellethöhe dieses Materialansatzes ist 0.280 mm mit einer Standardabweichung von 0.0175 mm bzw. 6.2 %.

GAUß'SCHE FEHLERFORTPFLANZUNG

Gehen beispielsweise in eine Berechnung der Größe F , die Messgrößen x, y und z mit ihren Standardabweichungen $\delta x, \delta y$ und δz ein, so wird die Standardabweichung δF über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet, die wie folgt definiert ist:

$$\delta F = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x} \cdot \delta x \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \cdot \delta y \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \cdot \delta z \right)^2 + \dots \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.4})$$

BEISPIEL 2: BERECHNUNG DER STANDARDABWEICHUNG FÜR DIE BERECHNETE PELLETDICHTE

Die Pelletdichte ϱ_{Pellet} berechnete sich über folgenden Zusammenhang:

$$\varrho_{\text{Pellet}} = \frac{m_{\text{Pellet}}}{V_{\text{Pellet}}} = \frac{m_{\text{Pellet}}}{r^2 \cdot \pi \cdot h_{\text{Pellet}}} \quad (\text{A.5})$$

In die zu berechnende Größe der Dichte ϱ_{Pellet} gehen die Größen der Masse m_{Pellet} und der Höhe h_{Pellet} mit ihren Standardabweichungen δm_{Pellet} und δh_{Pellet} ein. Der Radius r wurde dabei als konstant angesehen. Über die *Gauß'sche* Fehlerfortpflanzung lässt sich nun die Standardabweichung $\delta \varrho_{\text{Pellet}}$ der Pelletdichte berechnen:

$$\begin{aligned} \delta \varrho_{\text{Pellet}} &= \left[\left(\frac{\partial \varrho_{\text{Pellet}}}{\partial m_{\text{Pellet}}} \cdot \delta m_{\text{Pellet}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varrho_{\text{Pellet}}}{\partial h_{\text{Pellet}}} \cdot \delta h_{\text{Pellet}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \left[\left(\frac{1}{r^2 \cdot \pi \cdot h_{\text{Pellet}}} \cdot \delta m_{\text{Pellet}} \right)^2 + \left(-\frac{m_{\text{Pellet}}}{r^2 \cdot \pi \cdot h_{\text{Pellet}}^2} \cdot \delta h_{\text{Pellet}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

Für die unter Beispiel 1 aufgeführte Messreihe ergibt sich nun mit den folgenden Werten für die Masse m_{Pellet} , die Höhe h_{Pellet} und den Radius r , die Standardabweichung $\delta \varrho_{\text{Pellet}}$ der Pelletdichte:

$$m_{\text{Pellet}} = 0.0084 \text{ g mit } \delta m_{\text{Pellet}} = 0.0005 \text{ g}$$

$$h_{\text{Pellet}} = 0.208 \text{ mm mit } \delta h_{\text{Pellet}} = 0.0175 \text{ mm}$$

$$r = 5 \text{ mm}$$

$$\rightarrow \text{Volumen } V_{\text{Pellet}} = 0.022 \text{ cm}^3$$

$$\rightarrow \text{Dichte } \varrho_{\text{Pellet}} = 0.382 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rightarrow \text{Standardabweichung } \delta \varrho_{\text{Pellet}} = 0.033 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Die durchschnittliche Pelletdichte dieses Aktivmaterials war $0.382 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ mit einer Standardabweichung von $0.033 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bzw. 8.6 %.

BEISPIEL 3: BERECHNUNG DER STANDARDABWEICHUNG DER BERECHNETEN SPEZIFISCHEN ELEKTRODENKAPAZITÄT

Die spezifische Elektrodenkapazität berechnete sich über folgenden Zusammenhang:

$$\tilde{C}_e = \frac{2 \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta U \cdot 0.85 \cdot m_e} \quad (\text{A.7})$$

In die zu berechnende Größe der spezifischen Elektrodenkapazität \tilde{C}_e gehen die Größen des Stroms I , der Zeit Δt , der Spannung ΔU und der Masse m_e mit ihren Standardabweichungen δI , $\delta(\Delta t)$, $\delta(\Delta U)$ und δm_e ein. Über die *Gauß'sche* Fehlerfortpflanzung lässt sich nun die Standardabweichung $\delta\tilde{C}_e$ der spezifischen Elektrodenkapazität berechnen:

$$\begin{aligned} \delta\tilde{C}_e &= \left[\left(\frac{\partial\tilde{C}_e}{\partial I} \cdot \delta I \right)^2 + \left(\frac{\partial\tilde{C}_e}{\partial(\Delta t)} \cdot \delta(\Delta t) \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial\tilde{C}_e}{\partial(\Delta U)} \cdot \delta(\Delta U) \right)^2 + \left(\frac{\partial\tilde{C}_e}{\partial m_e} \cdot \delta m_e \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \left[\left(\frac{2 \cdot \Delta t}{\Delta U \cdot 0.85 \cdot m_e} \cdot \delta I \right)^2 + \left(\frac{2 \cdot I}{\Delta U \cdot 0.85 \cdot m_e} \cdot \delta(\Delta t) \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{2 \cdot I \cdot \Delta t}{(\Delta U)^2 \cdot 0.85 \cdot m_e} \cdot \delta(\Delta U) \right)^2 + \left(-\frac{2 \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta U \cdot 0.85 \cdot m_e^2} \cdot \delta m_e \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.8}) \end{aligned}$$

Für den Materialansatz aus Beispiel 1 und 2 ergibt sich nun mit den folgenden Werten für den Strom I , die Zeit Δt und die Spannung ΔU aus der zyklischen Voltammetrie (der Messgerätehersteller *MACCOR* gab generell für alle detektierten Werte eine Abweichung von 2 % an), die Standardabweichung $\delta\tilde{C}_e$ der spezifischen Elektrodenkapazität:

$$I = 0.006 \text{ A mit } \delta I = 0.00012 \text{ A}$$

$$\Delta t = 300 \text{ s mit } \delta(\Delta t) = 6 \text{ s}$$

$$\Delta U = 3 \text{ V mit } \delta(\Delta U) = 0.06 \text{ V}$$

$$m_e = 0.0084 \text{ g mit } \delta m_e = 0.0005 \text{ g}$$

$$\rightarrow \text{spezifische Elektrodenkapazität } \tilde{C}_e = 168 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\rightarrow \text{Standardabweichung } \delta \tilde{C}_e = 12 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$$

Die spezifische Elektrodenkapazität dieses Aktivmaterials betrug $168 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ mit einer Standardabweichung von $12 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ bzw. 7.1 %.

BEISPIEL 4: BERECHNUNG DER STANDARDABWEICHUNG DER BERECHNETEN VOLUMETRISCHEN ELEKTRODENKAPAZITÄT

Die volumetrische Elektrodenkapazität berechnete sich über folgendem Zusammenhang:

$$C_{vol.} = \tilde{C}_e \cdot \varrho_{\text{Pellet}} \quad (\text{A.9})$$

In die zu berechnende Größe der volumetrischen Elektrodenkapazität $C_{vol.}$ gehen die Größen der spezifischen Elektrodenkapazität \tilde{C}_e und der Pelletdichte ϱ_{Pellet} mit ihren Standardabweichungen $\delta \tilde{C}_e$ und $\delta \varrho_{\text{Pellet}}$ ein. Über die *Gauß'sche* Fehlerfortpflanzung lässt sich nun die Standardabweichung $\delta C_{vol.}$ der volumetrischen Elektrodenkapazität berechnen:

$$\begin{aligned} \delta C_{vol.} &= \left[\left(\frac{\partial C_{vol.}}{\partial \tilde{C}_e} \cdot \delta \tilde{C}_e \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{vol.}}{\partial \varrho_{\text{Pellet}}} \cdot \delta \varrho_{\text{Pellet}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \left[(\varrho_{\text{Pellet}} \cdot \delta \tilde{C}_e)^2 + (\tilde{C}_e \cdot \delta \varrho_{\text{Pellet}})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Für das Aktivmaterial aus Beispiel 1, 2 und 3 ergibt sich nun die Standardabweichung $\delta C_{vol.}$ der volumetrischen Elektrodenkapazität:

$$\tilde{C}_e = 168 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} \text{ mit } \delta\tilde{C}_e = 12 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\rho_{\text{Pellet}} = 0.382 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ mit } \delta\rho_{\text{Pellet}} = 0.033 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rightarrow \text{Volumetrische Elektrodenkapazität } C_{\text{vol.}} = 64 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rightarrow \text{Standardabweichung } \delta C_{\text{vol.}} = 7 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Die volumetrische Elektrodenkapazität dieses Aktivmaterials betrug $64 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ mit einer Standardabweichung von $7 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ bzw. 10.9 %.

BEISPIEL 5: BERECHNUNG DER STANDARDABWEICHUNG DER BERECHNETEN SPEZIFISCHEN ELEKTRODENENERGIE

Die spezifische Elektrodenenergie berechnete sich über folgenden Zusammenhang:

$$\tilde{E}_e = \frac{1}{8} \cdot \tilde{C}_e \cdot U_{\text{Zelle}}^2 \quad (\text{A.11})$$

In die zu berechnende Größe der spezifischen Elektrodenenergie \tilde{E}_e gehen die Größen der spezifischen Elektrodenkapazität \tilde{C}_e und der Zellspannung U_{Zelle} mit ihren Standardabweichungen $\delta\tilde{C}_e$ und δU_{Zelle} ein. Über die *Gauß'sche* Fehlerfortpflanzung lässt sich nun die Standardabweichung $\delta\tilde{E}_e$ der spezifischen Elektrodenenergie berechnen:

$$\begin{aligned} \delta\tilde{E}_e &= \left[\left(\frac{\partial\tilde{E}_e}{\partial\tilde{C}_e} \cdot \delta\tilde{C}_e \right)^2 + \left(\frac{\partial\tilde{E}_e}{\partial U_{\text{Zelle}}} \cdot \delta U_{\text{Zelle}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \left[\left(\frac{1}{8} \cdot U_{\text{Zelle}}^2 \cdot \delta\tilde{C}_e \right)^2 + \left(\frac{1}{4} \cdot \tilde{C}_e \cdot U_{\text{Zelle}} \cdot \delta U_{\text{Zelle}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.12}) \end{aligned}$$

Für das Aktivmaterial aus den Beispielen 1 – 4 ergibt sich nun die Standardabweichung $\delta\tilde{E}_e$ der spezifischen Elektrodenenergie:

$$\tilde{C}_e = 168 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} \text{ mit } \delta\tilde{C}_e = 12 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$U_{\text{Zelle}} = 1.5 \text{ V mit } \delta U_{\text{Zelle}} = 0.03 \text{ V}$$

$$\rightarrow \text{Spezifische Elektrodenenergie } \tilde{E}_e = 47 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\rightarrow \text{Standardabweichung } \delta\tilde{E}_e = 4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die spezifische Elektrodenenergie bei dieser Zellspannung betrug $47 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ mit einer Standardabweichung von $4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ bzw. 8.5 %.

BEISPIEL 6: BERECHNUNG DER STANDARDABWEICHUNG DER BERECHNETEN SPEZIFISCHEN ELEKTRODENLEISTUNG

Die spezifische Elektrodenleistung berechnete sich über folgenden Zusammenhang:

$$\tilde{P}_e = \frac{\tilde{E}_e}{\Delta t} \quad (\text{A.13})$$

In die zu berechnende Größe der spezifischen Elektrodenleistung \tilde{P}_e gehen die Größen der spezifischen Elektrodenenergie \tilde{E}_e und der Zeit Δt mit ihren Standardabweichungen $\delta\tilde{E}_e$ und $\delta(\Delta t)$ ein. Über die *Gauß'sche* Fehlerfortpflanzung lässt sich nun die Standardabweichung $\delta\tilde{P}_e$ der spezifischen Elektrodenleistung berechnen:

$$\begin{aligned} \delta\tilde{P}_e &= \left[\left(\frac{\partial\tilde{P}_e}{\partial\tilde{E}_e} \cdot \delta\tilde{E}_e \right)^2 + \left(\frac{\partial\tilde{P}_e}{\partial(\Delta t)} \cdot \delta(\Delta t) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \\ &= \left[\left(\frac{1}{\Delta t} \cdot \delta\tilde{E}_e \right)^2 + \left(-\frac{\tilde{E}_e}{(\Delta t)^2} \cdot \delta(\Delta t) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Für das Aktivmaterial aus den Beispielen 1 – 5 ergibt sich nun die Standardabweichung $\delta\tilde{P}_e$ der spezifischen Elektrodenleistung:

$$\tilde{E}_e = 47 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ mit } \delta\tilde{E}_e = 4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta t = 300 \text{ s} = 0.083 \text{ h} \text{ mit } \delta(\Delta t) = 6 \text{ s} = 0.0017 \text{ h}$$

$$\rightarrow \text{Spezifische Elektrodenleistung } \tilde{P}_e = 564 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\rightarrow \text{Standardabweichung } \delta\tilde{P}_e = 50 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die spezifische Elektrodenleistung für dieses Aktivmaterial betrug $564 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ mit einer Standardabweichung von $50 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ bzw. 8.9 %.

B. FLÄCHENDRUCKBERECHNUNG

Die verwendete Handpresse zur Herstellung der Elektrodenpellets aus Aktivkohlenstoffpulver (vgl. Kapitel 4.4) verfügte lediglich über eine Anzeige der verwendeten Masse, die auf die Pressform wirkt. Aufgrund dessen wurde der dazugehörige Flächendruck über folgenden Zusammenhang berechnet:

$$p = \frac{m \cdot g}{A} \quad (\text{B.1})$$

Dabei entspricht m der einwirkenden Masse, g der Fallbeschleunigung (Ortsfaktor) und A der Pressstempelfläche. Die Elektrodenpellets wurden immer mit 5 t gepresst und die Pressform besaß einen Durchmesser von 1 cm. Damit ergab sich folgende Berechnung für den einwirkenden Flächendruck:

$$p = \frac{5 \text{ t} \cdot 9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{0.0007854 \text{ m}^2} = 624.522.536 \text{ Pa} \approx 625 \text{ MPa} \quad (\text{B.2})$$

C. ERGÄNZENDE TEM- UND REM-BILDER

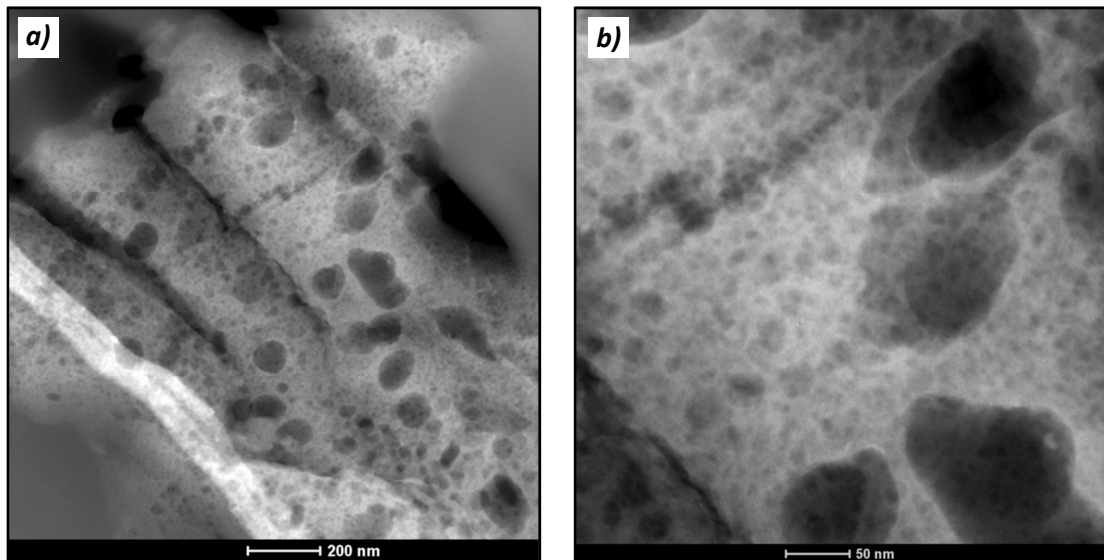


Abbildung 6.1: TEM-Bilder mit den Maßstäben von a) 200 nm und b) 50 nm von der bei 1100°C für 2 h mit einer Heizrate von 5 K/min und einem N₂-Fluss von 20 L/min karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

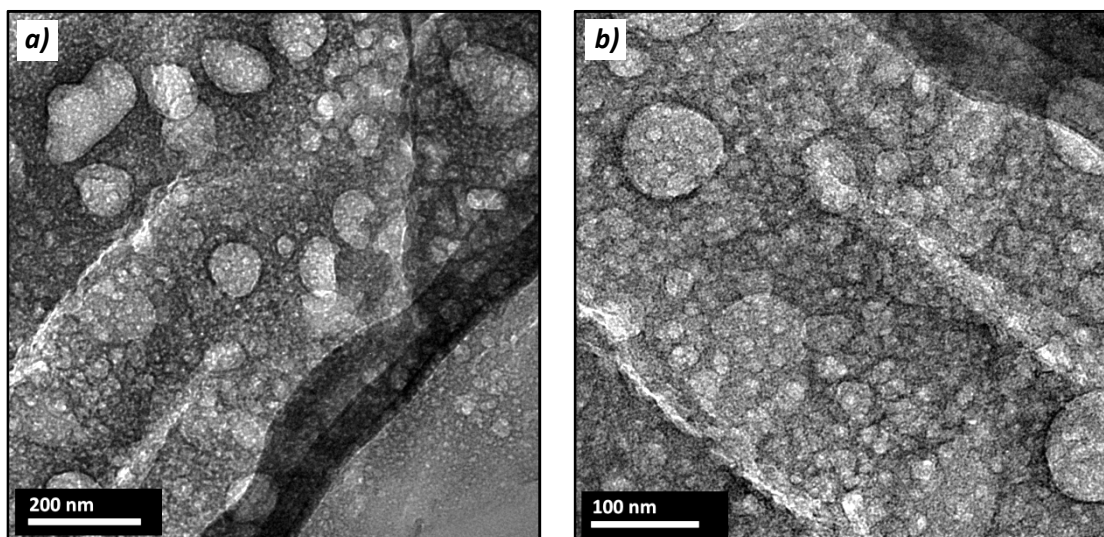


Abbildung 6.2: TEM-Bilder mit den Maßstäben von a) 200 nm und b) 100 nm von der bei 1100°C für 2 h mit einer Heizrate von 5 K/min und einem N₂-Fluss von 20 L/min karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

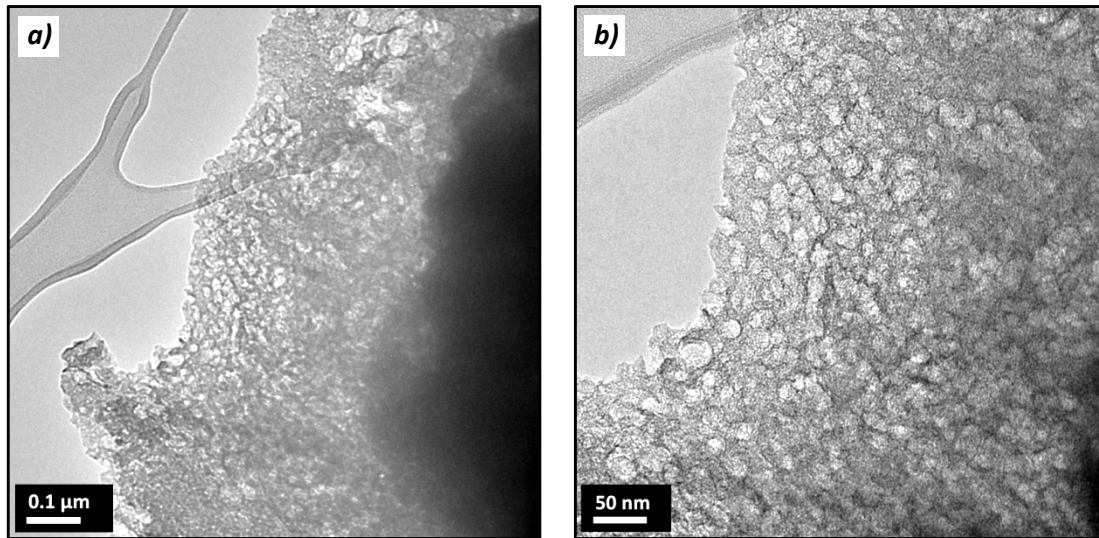


Abbildung 6.3: TEM-Bilder mit den Maßstäben von a) 0.1 µm und b) 50 nm von der bei 900°C für 1 h mit einer Heizrate von 5 K/min und einem N₂-Fluss von 10 L/min karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

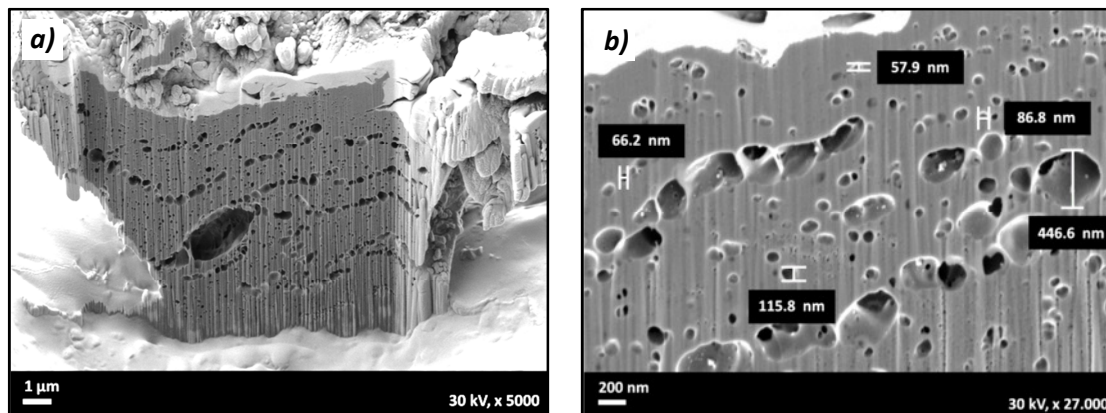


Abbildung 6.4: REM-Bilder als a) Querschnitt eines Kohlenstoffpartikels mit der Vergrößerung von mal 5000 und b) Detailansicht des Querschnitts mit einer Vergrößerung von mal 27.000 und Abmessungen von einzelnen Poren von der bei 950°C für 2 h mit einer Heizrate von 5 K/min und einem N₂-Fluss von 10 L/min karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

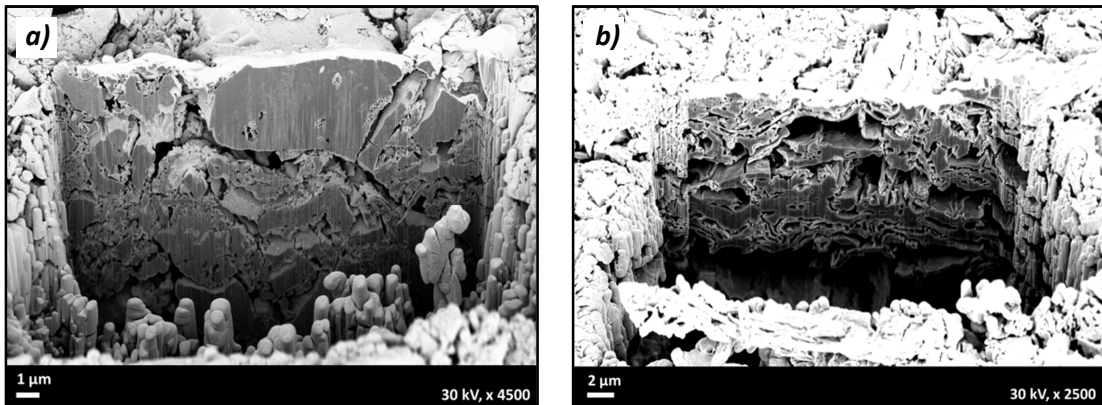


Abbildung 6.5: REM-Bilder als Querschnitt eines gepressten Elektrodenpellets mit den Vergrößerungen von a) mal 4500 und b) mal 2500 von der bei 950°C für 2 h mit einer Heizrate von 5 K/min und einem N₂-Fluss von 10 L/min karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

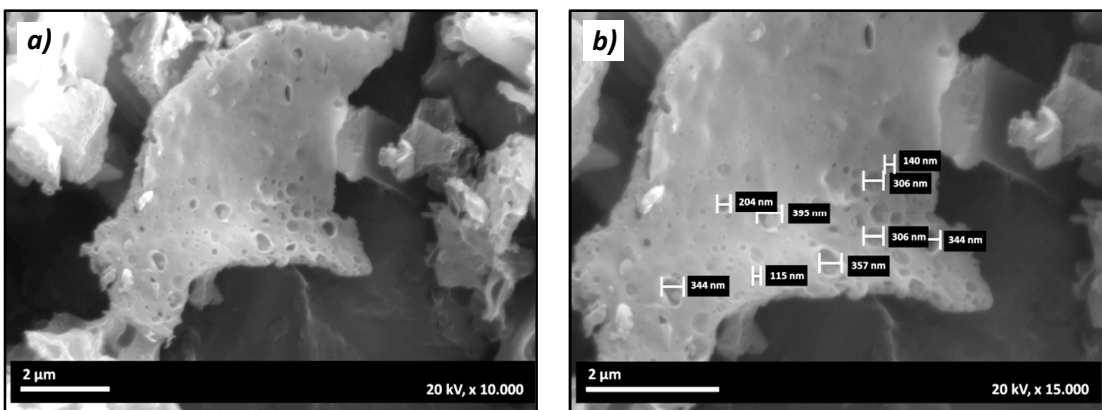


Abbildung 6.6: REM-Bilder als a) Draufsicht auf ein Kohlenstoffpartikel mit der Vergrößerung von mal 10.000 und b) Abmessungen einzelner sichtbarer Poren mit einer Vergrößerung von mal 15.000 von der nachträglich im Massenverhältnis C : KOH = 1 : 5 aktivierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

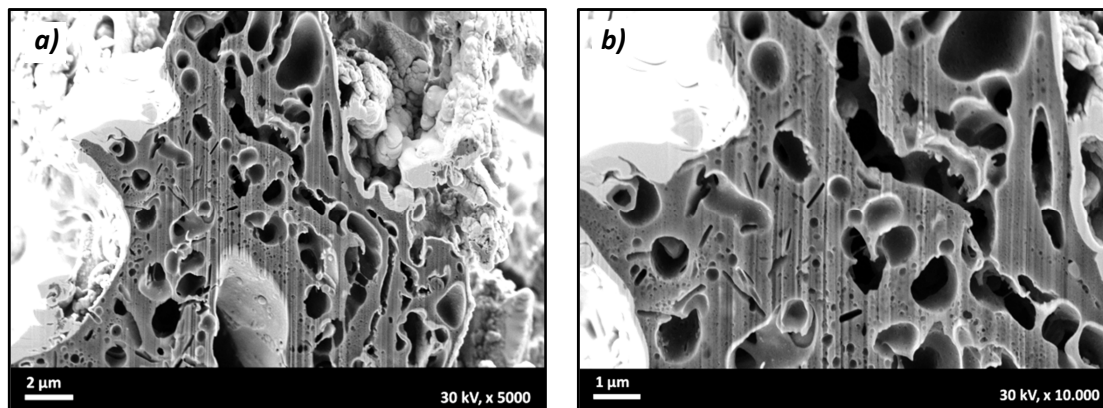


Abbildung 6.7: REM-Bilder als Querschnitt eines Kohlenstoffpartikels mit den Vergrößerungen von a) mal 5000 und b) mal 10.000 mit gut erkennbarer interpartikulärer Porosität von der bei 1500°C karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

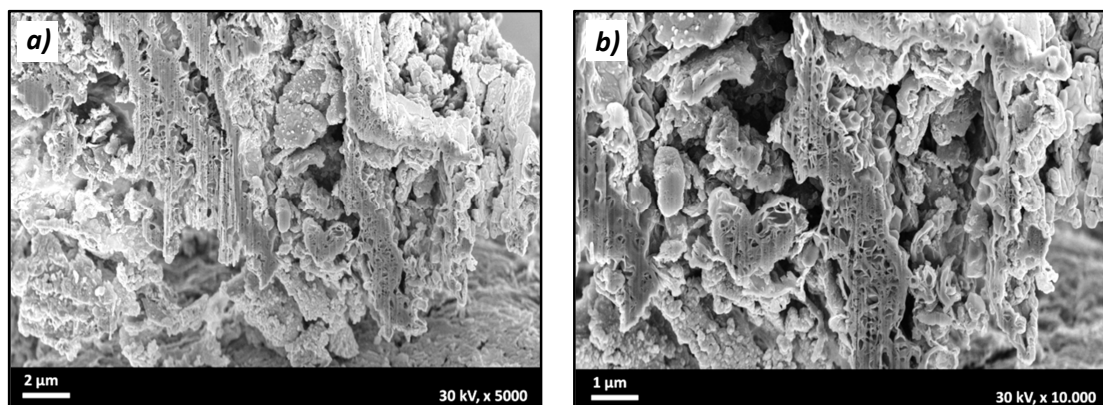


Abbildung 6.8: REM-Bilder als Querschnitt eines Kohlenstoffpartikels mit den Vergrößerungen von a) mal 5000 und b) mal 10.000 mit gut erkennbarer interpartikulärer Porosität von der bei 2900°C karbonisierten Braunalge *Lessonia nigrescens*

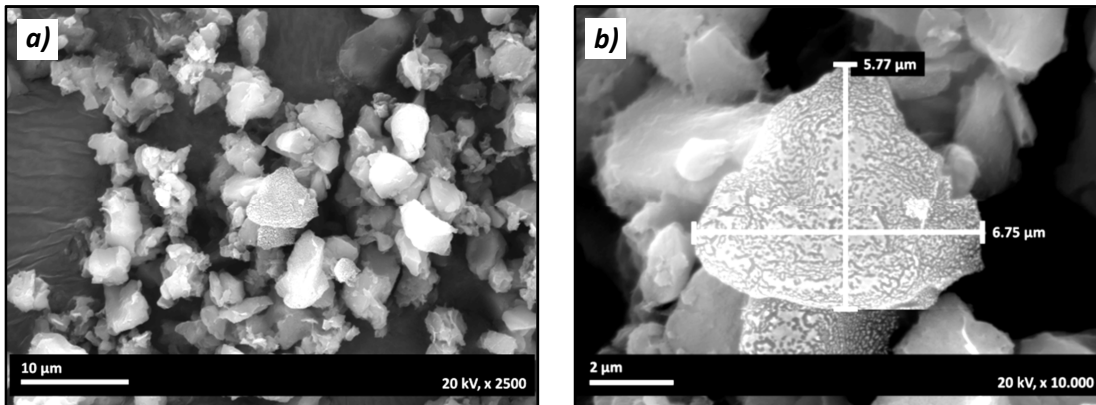


Abbildung 6.9: REM-Bilder des im Massenverhältnis von C : KOH = 1 : 5 aktivierten Petrolkokes als a) Übersicht des gemahlten Kohlenstoffpulvers mit einer Vergrößerung von mal 2500 und b) Detailansicht mit der Vergrößerung von mal 10.000 und Abmessungen eines Kohlenstoffpartikels (die Struktur auf der Partikeloberfläche entspricht keiner Porosität, sondern ergibt sich aus der Besputterung mit Gold für die bessere Bildqualität im REM bei schlecht leitenden Materialien)

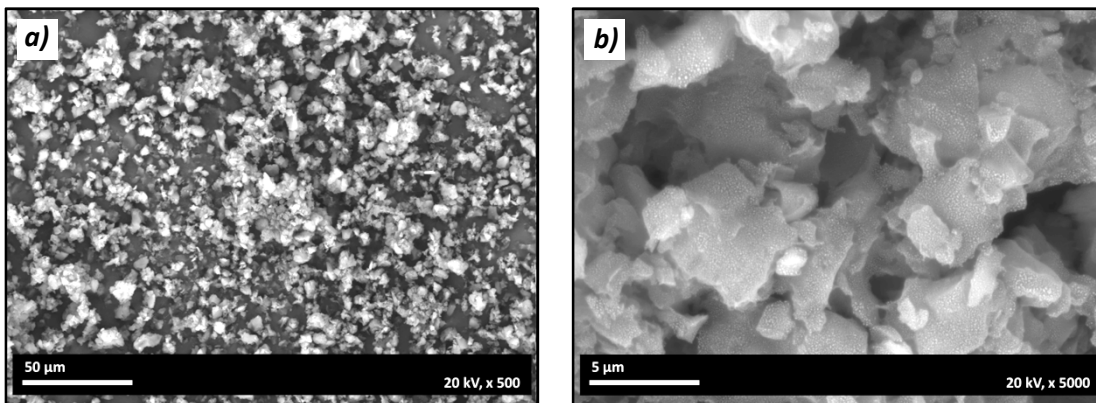


Abbildung 6.10: REM-Bilder des im Massenverhältnis von C : KOH = 1 : 5 aktivierten Pechkokes als a) Übersicht des Aktivkohlenstoffpulvers mit einer Vergrößerung von mal 500 und b) Detailansicht mit einer Vergrößerung von mal 5000 (die Struktur auf der Oberfläche der Partikel entspricht keiner Porosität, sondern ergibt sich aus der Besputterung mit Gold für die bessere Bildqualität im REM bei schlecht leitenden Materialien)

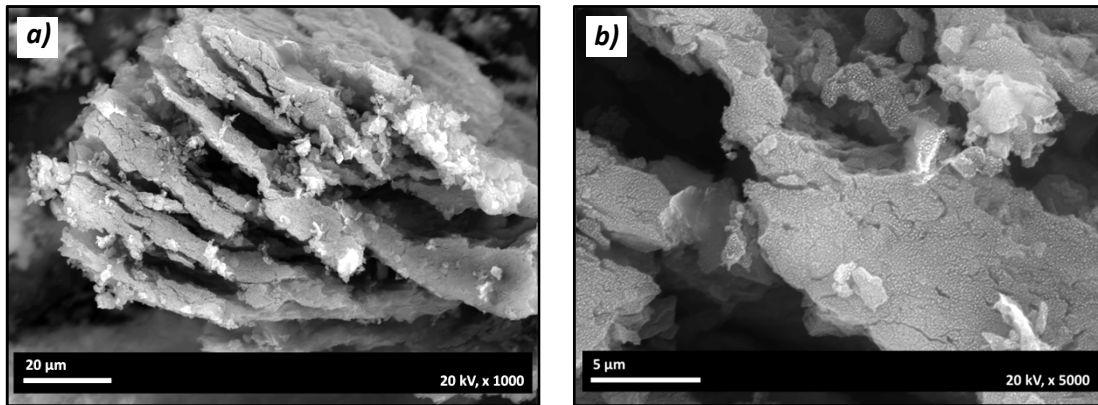


Abbildung 6.11: REM-Bilder des im Massenverhältnis von $C:KOH = 1:5$ aktivierten Acetylenkokes als a) Ansicht eines Aktivkohlenstoffpartikels mit der Vergrößerung von mal 1000 und b) Detailansicht des Kohlenstoffpartikels mit der Vergrößerung von mal 5000 (die Struktur auf der Oberfläche der Partikel entspricht keiner Porosität, sondern ergibt sich aus der Besputterung mit Gold für die bessere Bildqualität im REM bei schlecht leitenden Materialien)

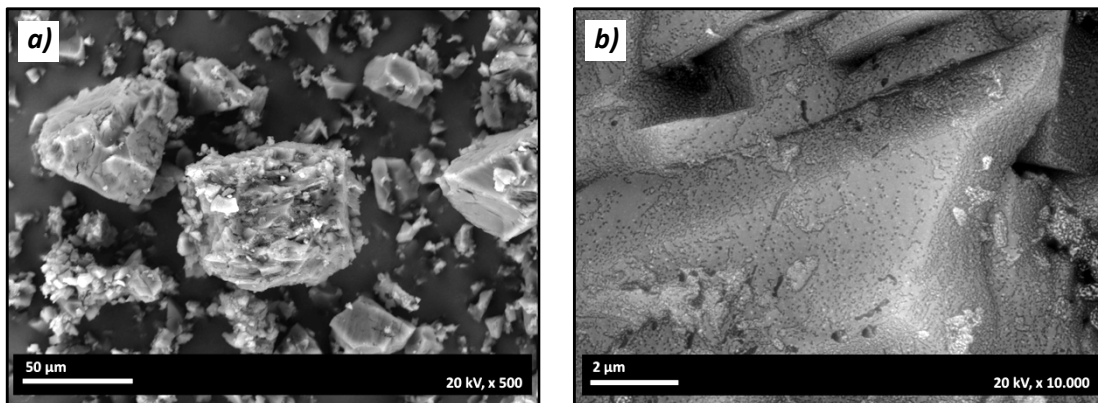


Abbildung 6.12: REM-Bilder der im Massenverhältnis von $C:KOH = 1:2$ aktivierten Anthrazitkohle als a) Übersicht des gemahlene Aktivkohlenstoffpulvers mit der Vergrößerung von mal 500 und b) Detailansicht des Kohlenstoffpartikels mit der Vergrößerung von mal 10.000 mit gut erkennbarer Oberflächenporosität

D. ABKÜRZUNGS-, SYMBOL-, KONSTANTEN- UND EINHEITSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGEN	SYMBOLE UND KONSTANTEN	EINHEITEN
A AC – Wechselstrom AN – Acetonitril ASTM – American Society of Testing and Materials	A A – Fläche A – freie Adsorptionsenergie A _{max} – maximale Amplitude α – Exponentparameter der Havriliak-Negami-Funktion α _{RC} – Exponentparameter der Havriliak-Negami-Funktion beim Fit mit einem RC-Glied	A A – Ampere Å – Angström (1 Å = 10 ⁻¹⁰ m) at.% – Atomprozent
B BE – Blocking Effekt BET – Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmet und Teller bzw. – beziehungsweise	B β – Exponentparameter der Havriliak-Negami-Funktion β _{RC} – Exponentparameter der Havriliak-Negami-Funktion beim Fit mit einem RC-Glied B – Konstante beim DR-Modell	B bar – 1 bar = 10 ⁵ Pa
C CB – Carbon-Black-Methode CDC – carbide derived carbon CNT – carbon nanotube CPS – counts per second CTL – coal to liquid CV – Kapazität-Spannung	C C – Kapazität c – Stoffmengenkonzentration c ⁺ – Stoffmengenkonzentration der Kationen c ⁻ – Stoffmengenkonzentration der Anionen cos – Kosinusfunktion C* – komplexe Kapazität C' – Realteil der komplexen Kapazität C'' – Imaginärteil der komplexen Kapazität C ₀ – Leerkapazität C _{BET} – BET-Konstante C _{Bulk} – Bulk-Kapazität C _{dl} – Doppelschichtkapazität C _e – Elektrodenkapazität C _e ⁺ – Anodenkapazität C _e ⁻ – Kathodenkapazität C̄ _e – spezifische Elektrodenkapazität C _{el} – elektrische Kapazität C _{vol.} – volumetrische Kapazität C _{RC} – Kapazität bei einem RC-Glied C _{RC1} – Kapazität des 1. RC-Glieds C _{RC2} – Kapazität des 2. RC-Glieds C _{Zelle} – Gesamtkapazität der Testzelle C̄ _{Zelle} – spezifische Gesamtkapazität der Testzelle	C C – Coulomb (1 C = 1 A · s) °C – Grad Celsius (0°C = 273 K) c – zenti; 10 ⁻²

ABKÜRZUNGEN	SYMBOLE UND KONSTANTEN	EINHEITEN
D DC – Gleichstrom DFT – Dichtefunktionaltheorie d.h. – das heißt DoE – design of experiment DR – Dubinin-Radushkevich-Modell	D <i>d</i> – Abstand, Dicke, Durchmesser <i>d</i> bzw. <i>d</i> – Differential δ – Verlustwinkel δ – Standardabweichung Δ – Delta (Änderung) <i>d</i> _{pore} – Mikroporendurchmesser bei dem DR-Modell	D
E EDLC – electrochemical double layer capacitor; elektrochemischer Doppelschichtkondensator ESEM – environmental scanning electron microscopy EDX – energiedispersive Röntgenanalyse	E <i>e</i> ₀ – Elementarladung <i>E</i> – Energie <i>E</i> – Feld <i>E</i> _{ads} – Adsorptionsenergie <i>E</i> _B – Bindungsenergie \tilde{E}_e – spezifische Elektrodenenergie <i>E</i> _{kin} – kinetische Energie <i>E</i> _{max} – maximale Energie ε – Dielektrizitätskonstante ε^* – komplexe Dielektrizitätskonstante ε' – relative Permittivität ε'' – dielektrischer Verlust ε_0 – elektrische Feldkonstante ε_p – Permittivität eines Materials ε_{RC} – Dielektrizitätskonstante bei einem RC-Glied ε_s – statische Permittivität ε_∞ – „unendliche“ Permittivität η – Zähigkeit eines Mediums exp bzw. <i>e</i> – natürliche Exponentialfunktion	E € – Währung Euro eV – Elektronvolt (1 eV = 1.6 · 10 ⁻¹⁹ J)
F	F <i>f</i> – Frequenz <i>F</i> – Faraday-Konstante <i>f</i> (<i>W</i>) – Funktion der Porenradienverteilung	F <i>F</i> – Farad (1 F = 1 $\frac{A \cdot s}{V}$)
G GAI – Generalisierte Adsorptionsisotherme GCMC – groß kanonische Monte-Carlo Simulation GPV – Gesamtporenvolumen GPV _{Gurvich} – Gesamtporenvolumen bestimmt nach dem Gurvich-Modell GPV _{QSDFT} – Gesamtporenvolumen bestimmt nach der QSDFT	G <i>G</i> – Gibb'sche Freie Enthalpie <i>G</i> – Leitwert <i>G</i> [*] – komplexer Leitwert <i>G</i> ' – Realteil des komplexen Leitwerts; Konduktanz <i>G</i> '' – Imaginärteil des komplexen Leitwerts; Blindleitwert γ – Adsorptionspotenzial <i>g</i> – Fallbeschleunigung, Ortsfaktor	G <i>g</i> – Gramm G – Giga; 10 ⁹

ABKÜRZUNGEN	SYMBOLE UND KONSTANTEN	EINHEITEN
H HRTEM – high resolution transmission electron microscopy	H <i>H</i> – Enthalpie <i>h</i> – Planck-Konstante <i>h</i> – Höhe <i>h</i> _{Pellet} – Pellethöhe	H <i>h</i> – Stunde Hz – Hertz ($1 \text{ Hz} = \frac{1}{s}$)
I ICP – inductively coupled plasma IUPAC – International Union of pure and applied chemistry	I <i>I</i> – Strom <i>I</i> * – komplexer Strom	I <i>i</i> – imaginäre Einheit ($i^2 = -1$)
J	J <i>j</i> – Stromdichte	J J – Joule
K	K <i>k</i> – stoffspezifische Konstante <i>K</i> – Kraft <i>K</i> _R – Stokes'sche Reibungskraft	K <i>k</i> – Kilo; 10^3 <i>K</i> – Kelvin ($0 \text{ K} = -273.15^\circ\text{C}$)
L LKW – Lastkraftwagen	L Λ – molare Leitfähigkeit Λ^+ – molare Leitfähigkeit der Kationen Λ^- – molare Leitfähigkeit der Anionen Λ_0 – molare Grenzleitfähigkeit Λ_0^+ – molare Grenzleitfähigkeit der Kationen Λ_0^- – molare Grenzleitfähigkeit der Anionen Λ_c – molare Leitfähigkeit bei der Konzentration <i>c</i> \ln – natürlicher Logarithmus \log – Logarithmus λ – Wellenlänge	L L – Liter
M MC – Monte-Carlo Simulation MePV – Mesoporenvolumen MePV _{QSDFT} – Mesoporenvolumen bestimmt nach der QSDFT MiPO – Mikroporenoberfläche MiPO _{V-t, DeBoer} – Mikroporenoberfläche bestimmt nach dem V-t-, DeBoer-Modell MiPO _{QSDFT} – Mikroporenoberfläche bestimmt nach der QSDFT MiPV – Mikroporenvolumen MiPV _{V-t, DeBoer} – Mikroporenvolumen bestimmt nach dem V-t-, DeBoer-Modell MiPV _{QSDFT} – Mikroporenvolumen bestimmt nach der QSDFT MS – Massenspektrometrie	M <i>M</i> – molar <i>M</i> _{BET} – Geradensteigung im BET-Modell <i>M</i> _{DR} – Geradensteigung im DR-Modell <i>m</i> _e – Elektrodenmasse <i>m</i> _{Pellet} – Masse eines Elektrodenpellets	M <i>M</i> – Mega, 10^6 <i>m</i> – Meter oder Milli, 10^{-3} min – Minute mol – Mol μ – Mikro, 10^{-6}

ABKÜRZUNGEN	SYMBOLE UND KONSTANTEN	EINHEITEN
N NLDFT – nicht-lineare Dichtefunktionaltheorie	N n – eine ganze Zahl n^+ – Anzahl der Kationen n^- – Anzahl der Anionen n_e – Äquivalentzahl bei der elektrolytischen Leitfähigkeit n_{mol} – Stoffmenge (Zahl der Mole) N – experimentelle Daten der Adsorptionsisotherme N_A – Avogadro-Konstante	N n – Nano, 10^{-9}
O	O ω – Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$)	O Ω – Ohm ($1 \Omega = 1 \frac{\text{V}}{\text{A}}$)
P PC – Propylencarbonat P-EDLC – pseudo-kapazitiver EDLC PEEK – Polyetheretherketon PV – Porenvolumen PVDF – Polyvinylidenfluorid	P p – Druck p_0 – Sättigungsdampfdruck p_c – kritischer Druck des Adsorbats P – Leistung P^* – komplexe Leistung P' – Realteil der komplexen Leistung, Wirkleistung P'' – Imaginärteil der komplexen Leistung, Blindleistung P_{max} – maximale Leistung \bar{P}_e – spezifische Elektrodenleistung	P π – Kreiszahl ($\pi \approx 3,14$) p – Piko, 10^{-12} Pa – Pascal ($1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar}$) ppm – parts per million % – Prozent
Q QSDF – quenched solid density functional theory	Q q – Ionenladung q – Belegungsquerschnitt des Adsorbats Q – Ladungsmenge Q^+ – Ladungsmenge der Kationen Q^- – Ladungsmenge der Anionen	Q
R RC – Widerstand-Kapazität REM – Rasterelektronenmikroskop	R R – elektrischer Widerstand R_{BulK} – Bulk-Widerstand R_E – Elektrolytwiderstand R_{ESR} – äquivalenter Serienwiderstand R_F – Faraday'scher Widerstand R_{RC} – Widerstand bei einem RC-Glied R_{RC1} – Widerstand des 1. RC-Glieds R_{RC2} – Widerstand des 2. RC-Glieds R – allgemeine Gaskonstante r – Radius r_I – Radius eines solvatisierten Ions r_I^+ – Radius eines solvatisierten Kations r_I^- – Radius eines solvatisierten Anions r_p – Porenradius ρ_{RC} – nicht realer Widerstand bei einem RC-Glied	R

ABKÜRZUNGEN	SYMBOLE UND KONSTANTEN	EINHEITEN
R	R <i>q</i> – Dichte <i>q_{Pellet}</i> – Dichte eines Elektrodenpellets	R
S	S <i>S</i> – Entropie <i>S</i> – Oberfläche <i>S_{BET}</i> – Oberfläche bestimmt nach der BET-Methode <i>S_{ext}</i> – externe Oberfläche <i>S_{MP}</i> – Mikroporenoberfläche <i>S_{QSDFT}</i> – Oberfläche bestimmt nach der QSDFT <i>sin</i> – Sinusfunktion <i>σ</i> – spezifische Leitfähigkeit <i>σ*</i> – komplexe Leitfähigkeit <i>σ'</i> – Realteil der komplexen Leitfähigkeit <i>σ''</i> – Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit <i>σ'_{DC}</i> – Gleichstromleitfähigkeit	S <i>s</i> – Sekunde <i>S</i> – Siemens ($1\text{ S} = \frac{1}{\Omega}$) \$ – Währung Dollar
T TEABF ₄ – Tetraethylammoniumtetrafluorborat TEM – Transmissionselektronenmikroskop	T <i>T</i> – Temperatur <i>T_c</i> – kritische Temperatur des Adsorbats <i>t</i> – Schichtdicke <i>t_{CB}</i> – Schichtdicke in der CB-Methode <i>t_{DeBoer}</i> – Schichtdicke nach De Boer <i>t_{Halsey}</i> – Schichtdicke nach Halsey <i>t</i> – Zeit <i>dt</i> – Differential der Zeit <i>t</i> <i>tan</i> – Tangensfunktion <i>τ</i> – Relaxationszeit <i>τ_{RC}</i> – Relaxationszeit bei einem RC-Glied <i>τ_{REAL}</i> – echte Relaxationszeit bei einem RC-Glied <i>θ</i> – Einfallswinkel <i>ϑ</i> – Affinitätskoeffizient	T <i>t</i> – Tonne ($1\text{ t} = 1000\text{ kg}$) Torr – $1\text{ Torr} = 1.33 \cdot 10^2\text{ Pa}$
U	U <i>u</i> – Ionenbeweglichkeit <i>u⁺</i> – Beweglichkeit der Kationen <i>u⁻</i> – Beweglichkeit der Anionen <i>U</i> – Spannung <i>U*</i> – komplexe Spannung <i>U⁺</i> – Spannung an der Anode <i>U⁻</i> – Spannung an der Kathode <i>U_a</i> – anodisches Grenzpotential <i>U_e</i> – Elektrodenspannung <i>U_e⁺</i> – Anodenspannung <i>U_e⁻</i> – Kathodenspannung	U <i>u</i> – atomare Masseneinheit

ABKÜRZUNGEN	SYMBOLE UND KONSTANTEN	EINHEITEN
U	U U_k – kathodisches Grenzpotential U_{\max} – maximale Spannungsamplitude U_{Zelle} – Gesamtspannung der Testzelle	U
V VAR – volt-ampere-reactive v.Chr. – vor Christus	V V bzw. V – Volumen dV – Differential des Volumens V V_{ads} – Volumen des adsorbierten Stoffes (gasförmig) $V_{\text{ads}}^{\text{Std}}$ – adsorbierte Gasmenge unter Normalbedingungen V_{ges} – gesamte adsorbierte Gasmenge V_{liq} – Volumen des adsorbierten Stoffes (flüssig) V_{molar} – molares Volumen des flüssigen Adsorptivs V_{mono} – adsorbierte Gasmenge einer monomolekularen Belegung V_{MP} – Mikroporenvolumen V_{Pellet} – Pelletvolumen Var – Varianz v – Geschwindigkeit v^+ – Geschwindigkeit der Kationen v^- – Geschwindigkeit der Anionen v_{\max} – maximale Endgeschwindigkeit	V V – Volt vol.% – Volumenprozent
W	W W – Warburg-Impedanz \bar{W} – Porendurchmesser bei der GAI W_{ads} – adsorbiertes Gewicht W_G – adsorbiertes Gesamtgewicht	W W – Watt ($1 \text{ W} = 1 \text{ V} \cdot \text{A}$) wt. – engl. weight für Gewicht, Massenanteil wt.% – Massenprozent
X XPS – x-ray photoelectron spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) XRD – x-ray diffraction (Röntgendiffraktion)	X \bar{x} – arithmetisches Mittel x_M – x-Koordinate eines Kreismittelpunkts	X
Y	Y y_M – y-Koordinate eines Kreismittelpunkts Y^* – komplexer Leitwert, Admittanz Y_{BET} – Ordinatenabschnitt im BET-Modell Y_{V-t} – Ordinatenabschnitt in der V-t-Methode	Y

ABKÜRZUNGEN	SYMBOLE UND KONSTANTEN	EINHEITEN
Z	Z z – ganze Zahl für Ionenwertigkeit z^+ – Wertigkeit der Kationen z^- – Wertigkeit der Anionen Z^* – komplexer Widerstand, Impedanz $ Z^* $ – Scheinwiderstand Z' – Wirkwiderstand, Resistanz Z'' – Blindwiderstand, Reaktanz Z_{RC}^* – komplexer Widerstand eines RC-Gliedes	Z

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] **Der Baumwoll-Blues: Flyer im Rahmen einer Veranstaltung des Lehrstuhls für Ressourcenstrategie und des Wissenschaftszentrums Umwelt der Universität Augsburg in Zusammenarbeit mit dem Staatlichen Textil- und Industriemuseum Augsburg:** <http://www.wzu.uni-augsburg.de/download/Veranstaltungen/Baumwoll-Flyer-a-web.pdf>
- [2] **Januar 2011, London, BP Energy Outlook 2030:** http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAG/ING/local_assets/pdf/2030_energy_outlook_booklet.pdf
- [3] **Jahr 2012, Anwendung von WIMA Doppelschicht-Kondensatoren:** http://www.wima.de/DE/supercap_applic.htm
- [4] A. Linares-Solano, J. de D. López-González, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, **Active carbons from almond shells as adsorbents in gas and liquid phases**, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1980, **Vol. 30** (Issue 1), p. 65 – 72
- [5] F. Rodríguez-Reinoso, J. de D. López-González, C. Berenguer, **Activated carbons from almond shells – I. Preparation and characterization by nitrogen adsorption**, Carbon, 1982, **Vol. 20** (Issue 6), p. 513 – 518
- [6] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, **Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview**, Carbon, 1992, **Vol. 30** (Issue 7), p. 1111 – 1118
- [7] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, **Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis**, Carbon, 1994, **Vol. 32** (Issue 4), p. 693 – 702
- [8] Z. Hu, E. F. Vansant, **Carbon molecular sieves produced from walnut shell**, Carbon, 1995, **Vol. 33** (Issue 5), p. 561 – 567
- [9] Z. Hu, E. F. Vansant, **Synthesis and characterization of a controlled-micropore-size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell**, Microporous Materials, 1995, **Vol. 3** (Issue 6), p. 603 – 612
- [10] A. Ahmadpour, D. D. Do, **The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation**, Carbon, 1997, **Vol. 35** (Issue 12), p. 1723 – 1732
- [11] Z. Hu, M. P. Srinivasan, **Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell**, Microporous and Mesoporous Materials, 1999, **Vol. 27** (Issue 1), p. 11 – 18
- [12] A. Aygün, S. Yenisoğlu-Karakaş, I. Duman, **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties**, Microporous and Mesoporous Materials, 2003, **Vol. 66** (Issues 2 – 3), p. 189 – 195
- [13] W. M. A. W. Daud, W. S. W. Ali, **Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell**, Bioresource Technology, 2004, **Vol. 93** (Issue 1), p. 63 – 69
- [14] M. L. Martínez, M. M. Torres, C. A. Guzmán, D. M. Maestri, **Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells**, Industrial Crops and Products, 2006, **Vol. 23** (Issue 1), p. 23 – 28
- [15] R. L. Tseng, S. K. Tseng, **Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption**, Journal of Hazardous Materials, 2006, **Vol. 136** (Issue 3), p. 671 – 680

- [16] E. Schröder, K. Thomauske, C. Weber, A. Hornung, V. Tumiatti, ***Experiments of the generation of activated carbon from biomass***, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, **Vol. 79** (Issues 1 – 2), p. 106 – 111
- [17] V. Khairnar, S. Jaybhaye, C. Hu, R. Afre, T. Soga, M. Sharon, M. Sharon, ***Development of super-capacitors using porous carbon materials synthesized from plant derived precursors***, Carbon Letters, 2008, **Vol. 9** (Issue 3), p. 188 – 194
- [18] T. E. Rufford, D. Hulicova-Jurcakova, Z. Zhu, G. Q. Lu, ***Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors***, Electrochemistry Communications, 2008, **Vol. 10** (Issue 10), p. 1594 – 1597
- [19] M. R. Jisha, Y. J. Hwang, J. S. Shin, K. S. Nahm, T. P. Kumar, K. Karthikeyan, N. Dhanikaivelu, D. Kalpana, N. G. Renganathan, A. M. Stephan, ***Electrochemical characterization of super-capacitors based on carbons derived from coffee shells***, Materials Chemistry and Physics, 2009, **Vol. 115** (Issue 1), p. 33 – 39
- [20] D. Kalpana, S. H. Cho, S. B. Lee, Y. S. Lee, R. Misra, N. G. Renganathan, ***Recycled waste paper – A new source of raw material for electric double-layer capacitors***, Journal of Power Sources, 2009, **Vol. 190** (Issue 2), p. 587 – 591
- [21] M. Olivares-Marín, J. A. Fernández, M. J. Lázaro, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, F. Stoeckli, T. A. Centeno, ***Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors***, Materials Chemistry and Physics, 2009, **Vol. 114** (Issue 1), p. 323 – 327
- [22] E. Pehlivan, T. Altun, S. Cetin, M. I. Bhangar, ***Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell***, Journal of Hazardous Materials, 2009, **Vol. 167** (Issues 1 – 2), p. 1203 – 1208
- [23] C. Scherdel, G. Reichenauer, ***Microstructure and morphology of porous carbons derived from sucrose***, Carbon, 2009, **Vol. 47** (Issue 4), p. 1102 – 1111
- [24] X. Li, C. Han, X. Chen, C. Shi, ***Preparation and performance of straw based activated carbon for supercapacitor in non-aqueous electrolytes***, Microporous and Mesoporous Materials, 2010, **Vol. 131** (Issues 1 – 3), p. 303 – 309
- [25] E. Raymundo-Piñero, F. Leroux, F. Béguin, ***A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer***, Advanced Materials, 2006, **Vol. 18** (Issue 14), p. 1877 – 1882
- [26] E. Raymundo-Piñero, M. Cadek, F. Béguin, ***Tuning carbon materials for supercapacitors by direct pyrolysis of seaweeds***, Advanced Functional Materials, 2009, **Vol. 19** (Issue 7), p. 1032 – 1039
- [27] M. P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, ***High voltage supercapacitor built with seaweed carbons in neutral aqueous electrolyte***, Carbon, 2010, **Vol. 48** (Issue 15), p. 4351 – 4361
- [28] D. Qu, H. Shi, ***Studies of activated carbons used in double-layer capacitors***, Journal of Power Sources, 1998, **Vol. 74** (Issue 1), p. 99 – 107
- [29] E. Frackowiak, F. Béguin, ***Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors***, Carbon, 2001, **Vol. 39** (Issue 6), p. 937 – 950
- [30] J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Chesneau, ***Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors***, Journal of Power Sources, 2001, **Vol. 101** (Issue 1), p. 109 – 116
- [31] D. Qu, ***Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors***, Journal of Power Sources, 2002, **Vol. 109** (Issue 2), p. 403 – 411
- [32] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, ***Carbon properties and their role in supercapacitors***, Journal of Power Sources, 2006, **Vol. 157** (Issue 1), p. 11 – 27

-
- [33] P. Kurzweil, **Electrochemical Double-Layer Capacitors: Carbon Materials**, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009, Elsevier, p. 634 – 648
- [34] Q. L. Fang, D. A. Evans, S. L. Roberson, J. P. Zheng, **Ruthenium oxide film electrodes prepared at low temperatures for electrochemical capacitors**, Journal of The Electrochemical Society, 2001, Vol. 148 (Issue 8), p. A833 – A837
- [35] M. Min, K. Machida, J. H. Jang, K. Naoi, **Hydrous RuO₂/carbon black nanocomposites with 3D porous structure by novel incipient wetness method for supercapacitors**, Journal of The Electrochemical Society, 2006, Vol. 153 (Issue 2), p. A334 – A338
- [36] V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei, **Nanostructured MnO₂: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material**, Journal of Power Sources, 2006, Vol. 159 (Issue 1), p. 361 – 364
- [37] V. D. Patake, C. D. Lokhande, **Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO₂) thin films for supercapacitor application**, Applied Surface Science, 2008, Vol. 254 (Issue 9), p. 2820 – 2824
- [38] A. Malak-Polaczyk, C. Matei-Ghimbeu, C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, **Carbon/ λ -MnO₂ composites for supercapacitor electrodes**, Journal of Solid State Chemistry, 2010, Vol. 183 (Issue 4), p. 969 – 974
- [39] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, **Adjustment of electrodes potential window in an asymmetric carbon/MnO₂ supercapacitor**, Journal of Power Sources, 2011, Vol. 196 (Issue 1), p. 580 – 586
- [40] U. M. Patil, S. B. Kulkarni, V. S. Jamadade, C. D. Lokhande, **Chemically synthesized hydrous RuO₂ thin films for supercapacitor application**, Journal of Alloys and Compounds, 2011, Vol. 509 (Issue 5), p. 1677 – 1682
- [41] D. Yan, Z. Guo, G. Zhu, Z. Yu, H. Xu, A. Yu, **MnO₂ film with three-dimensional structure prepared by hydrothermal process for supercapacitor**, Journal of Power Sources, 2012, Vol. 199, p. 409 – 412
- [42] A. Burke, **Ultracapacitors: why, how, and where is the technology**, Journal of Power Sources, 2000, Vol. 91 (Issue 1), p. 37 – 50
- [43] R. Kötz, M. Carlen, **Principles and applications of electrochemical capacitors**, Electrochimica Acta, 2000, Vol. 45 (Issues 15 – 16), p. 2483 – 2498
- [44] J. Sowash, **A Heroic Capacity**, American Ceramic Society Bulletin, 2009, Vol. 88 (Issue 4), p. 19 – 25
- [45] P. Kurzweil, **Electrochemical Double-Layer Capacitors**, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009, Elsevier, p. 607 – 633
- [46] P. Kurzweil, **Electrochemical Capacitors**, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009, Elsevier, p. 596 – 606
- [47] R. Kötz, P. Dietrich, M. Hahn, F. Büchi, **Supercaps – Eigenschaften und Fahrzeuganwendungen**, 2005, VDI-Bericht Nr. 1874
- [48] H. I. Becker, **Low voltage electrolytic capacitor**, 1957, Patent US 2800616
- [49] J. Miller, **A brief history of supercapacitors**, Batteries + Energy - Storage Technology, Autumn 2007, Vol. 17, p. 61 – 78
- [50] A. Nishino, K. Naoi, **Technologies and materials for large supercapacitors**, 2010, Tokyo, Japan, CMC International Co., Ltd., S. 16 f
- [51] Homepage Firma batScap: www.batscap.com/en/
-

- [52] Homepage Firma **WIMA Spezialvertrieb elektronischer Bauteile GmbH & Co. KG.**: http://www.wima.com/en_index.php
- [53] Homepage Firma **Maxwell Technologies, Inc.**: <http://www.maxwell.com/>
- [54] P. Harrop, V. Zhitomirsky, **Electrochemical double layer capacitors: supercapacitors 2013 – 2023 – Ultracapacitors, EDLC, electrochemical capacitors, supercabatteries, AEDLC for electronics and electrical engineering**, Oktober 2012, IDTechEX Report
- [55] P. Harrop, **Supercapacitors: and the winners are...**, Batteries + Energy - Storage Technology, Summer 2012, Vol. 37, p. 127 – 132
- [56] Homepage: <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/products/k2-series>
- [57] P. Simon, Y. Gogotsi, **Materials for electrochemical capacitors**, Nature Materials, 2008, Vol. 7 (Issue 11), p. 845 – 854
- [58] **LS Ultracapacitor – Next generation energy storage devices with low resistance and great reliability**, 2007: <http://www.ineltro.at/img/db/docs/338.pdf>
- [59] J. Garcia-Martinez, **Nanotechnology for the Energy Challenge**, 2010, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., S. 172
- [60] M. Heins, **Ionenmengen und Ionenbeweglichkeiten in den Nanometerporen von Aktivkohle**, 1999, Universität Hamburg, Dissertation
- [61] B. Rabanus, **Strukturelle Einflüsse auf die elektronischen Eigenschaften von Aktivkohle-Elektrolyt-Systemen**, 1996, Universität Hamburg, Dissertation
- [62] B. Kastening, **A model of the electronic properties of activated carbon**, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1998, Vol. 102 (Issue 2), p. 229 – 237
- [63] B. Kastening, M. Hahn, B. Rabanus, M. Heins, U. zum Felde, **Electronic properties and double layer of activated carbon**, Electrochimica Acta, 1997, Vol. 42 (Issue 18), p. 2789 – 2800
- [64] M. Müller, B. Kastening, **The double layer of activated carbon electrodes – Part 1. The contribution of ions in the pores**, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994, Vol. 374 (Issues 1 – 2), p. 149 – 158
- [65] B. Kastening, M. Hahn, J. Kremeskötter, **The double layer of activated carbon electrodes – Part 2. Charge carriers in the solid material**, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994, Vol. 374 (Issues 1 – 2), p. 159 – 166
- [66] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, **Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer**, Science, 2006, Vol. 313 (Issue 5794), p. 1760 – 1763
- [67] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, **Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes**, Carbon, 2006, Vol. 44 (Issue 12), p. 2498 – 2507
- [68] M. Hahn, O. Barbieri, F. P. Campana, R. Kötz, R. Gallay, **Carbon based double layer capacitors with aprotic electrolyte solutions: the possible role of intercalation/insertion processes**, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2006, Vol. 82 (Issue 4), p. 633 – 638
- [69] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, **Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory**, Angewandte Chemie – International Edition, 2008, Vol. 47 (Issue 18), p. 3392 – 3395
- [70] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, **Saturation of subnanometer pores in an electric double layer capacitor**, Electrochemistry Communications, 2009, Vol. 11, p. 554 – 556

- [71] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, J. Pernak, F. Béguin, **Confinement of symmetric tetraalkylammonium ions in nanoporous carbon electrodes of electric double-layer capacitors**, The Journal of Physical Chemistry C, 2009, Vol. 113 (Issue 30), p. 13443 – 13449
- [72] C. O. Ania, J. Pernak, F. Stefaniak, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, **Polarization-induced distortion of ions in the pores of carbon electrodes for electrochemical capacitors**, Carbon, 2009, Vol. 47 (Issue 14), p. 3158 – 3166
- [73] R. Mysyk, Q. Gao, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, **Microporous carbons finely-tuned by cyclic high-pressure low-temperature oxidation and their use in electrochemical capacitors**, Carbon, 2012, Vol. 50 (Issue 9), p. 3367 – 3374
- [74] J. Segalini, E. Iwama, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, **Steric effects in adsorption of ions from mixed electrolytes into microporous carbon**, Electrochemistry Communications, 2012, Vol. 15 (Issue 1), p. 63 – 65
- [75] J. K. McDonough, A. I. Frolov, V. Presser, J. J. Niu, C. H. Miller, T. Ubieto, M. V. Fedorov, Y. Gogotsi, **Influence of the structure of carbon onions on their electrochemical performance in supercapacitor electrodes**, Carbon, 2012, Vol. 50 (Issue 9), p. 3298 – 3309
- [76] Y. Gao, V. Presser, L. Zhang, J. J. Niu, J. K. McDonough, C. R. Pérez, H. Lin, H. Fong, Y. Gogotsi, **High power supercapacitor electrodes based on flexible TiC-CDC nano-felts**, Journal of Power Sources, 2012, Vol. 201, p. 368 – 375
- [77] F. Beck, M. Dolata, E. Grivei, N. Probst, **Electrochemical supercapacitors based on industrial carbon blacks in aqueous H_2SO_4** , Journal of Applied Electrochemistry, 2001, Vol. 31, p. 845 – 853
- [78] V. Ruiz, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, **Long-term cycling of carbon-based supercapacitors in aqueous media**, Electrochimica Acta, 2009, Vol. 54 (Issue 19), p. 4481 – 4486
- [79] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, **A new type of high energy asymmetric capacitor with nanoporous carbon electrodes in aqueous electrolyte**, Journal of Power Sources, 2010, Vol. 195 (Issue 13), p. 4234 – 4241
- [80] K. Fic, G. Lota, E. Frackowiak, **Electrochemical properties of supercapacitors operating in aqueous electrolyte with surfactants**, Electrochimica Acta, 2010, Vol. 55 (Issue 25), p. 7484 – 7488
- [81] K. Fic, G. Lota, E. Frackowiak, **Effect of surfactants on capacitance properties of carbon electrodes**, Electrochimica Acta, 2012, Vol. 60, p. 206 – 212
- [82] C. O. Ania, J. Pernak, F. Stefaniak, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, **Solvent-free ionic liquids as in situ probes for assessing the effect of ion size on the performance of electrical double layer capacitors**, Carbon, 2006, Vol. 44 (Issue 14), p. 3126 – 3130
- [83] A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino, **The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors**, Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2006, Vol. 82 (Issue 4), p. 627 – 632
- [84] C. Arbizzani, S. Beninati, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, **Electrode materials for ionic liquid-based supercapacitors**, Journal of Power Sources, 2007, Vol. 174 (Issue 2), p. 648 – 652
- [85] A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, **High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte**, Journal of Power Sources, 2007, Vol. 165 (Issue 2), p. 922 – 927
- [86] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, M. Anouti, D. Lemordant, F. Béguin, **Pseudo-capacitance of nanoporous carbons in pyrrolidinium-based protic ionic liquids**, Electrochemistry Communications, 2010, Vol. 12 (Issue 3), p. 414 – 417

- [87] T. Devarajan, S. Higashiya, C. Dangler, M. Rane-Fondacaro, J. Snyder, P. Haldar, **Novel ionic liquid electrolyte for electrochemical double layer capacitors**, *Electrochemistry Communications*, 2009, **Vol. 11** (Issue 3), p. 680 – 683
- [88] A. Orita, K. Kamijima, M. Yoshida, **Allyl-fuctionalized ionic liquids as electrolytes for electric double-layer capacitors**, *Journal of Power Sources*, 2010, **Vol. 195** (Issue 21), p. 7471 – 7479
- [89] **Homepage Firma Kuraray Chemical Co., Ltd.:** <http://www.kuraraychemical.com/index.shtml>
- [90] A. Nishino, K. Naoi, **Technologies and materials for large supercapacitors**, 2010, Tokyo, Japan, CMC International Co., Ltd., **S. 88 ff**
- [91] **Pressemitteilung März 2012, Maxwell Technologies:** <http://investors.maxwell.com/phoenix.zhtml?c=94560&p=irol-newsArticle&ID=1667828&highlight=>
- [92] **Informationsgrafik, Maxwell Technologies:** <http://www.maxwell.com/ultracapacitors/maxwell-ultracapacitors-infographic.pdf>
- [93] **Ultracapacitor Überblick, Maxwell Technologies:** http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/docs/uc_overview_flyer.pdf
- [94] **Neuer Maxwell Technologies Standort in Peoria, Arizona:** http://s1210.photobucket.com/albums/cc403/mwilliams1/Maxwell%20Technologies/?action=view¤t=MAX_2056_1.jpg
- [95] **Übersicht WIMA SuperCaps:** http://www.wima.de/DE/tpl_products_supercap_overview.htm
- [96] M. Weighall, **Supercap ups or downs**, *Batteries + Energy – Storage Technology*, 2008, **Vol. 22**, Autumn 2008, p. 79 – 86
- [97] **Mai 2012, Citroën C4 Modell:** <http://www.citroen.de/citroen-c4/umwelt/#/citroen-c4/umwelt/>
- [98] **Pressemitteilung zum 24h-Rennen von Le Mans vom 14. Juni 2012:** http://www.motorsport-total.com/wec/news/2012/06/Audi_vs_Toyota_Welches_Hybrid-Konzept_ist_besser_12061405.html
- [99] **MAN Lion's City Hybrid-Bus:** http://www.mantruckandbus.de/de/man_lkw/aktuelles/lion_s_city_hybrid/Die_Zukunft_f_hrt_gr_n_-_Der_neue_MAN_Lion_s_City_Hybrid.html und http://www.transport-efficiency.com/de/future_expertise/hybrid/Hybrid.html
- [100] **Der Hybrid-Stadtbus von MAN, Flyer:** http://www.transport-efficiency.com/media/content_medien/doc/MAN_HybridFlyerA5_09_final.pdf
- [101] **MAN Broschüre: Die Zukunft fährt grün. Der neue Lion's City Hybrid.:** http://www.mantruckandbus.com/man/media/migrated/doc/mn_te_group_3/Produktinformation_MAN_Lions_City_Hybrid__de_.pdf
- [102] M. Avila, M. Seguel, **An overview of seaweed resources in Chile**, *Journal of Applied Phycology*, 1993, **Vol. 5**, p. 133 – 139
- [103] J. A. Vázquez, **Production, use and fate of chilean brown seaweeds: re-sources for a sustainable fishery**, *Journal of Applied Phycology*, 2008, **Vol. 20** (Issue 5), p. 457 – 467
- [104] J. A. Vázquez, B. Santelices, **Ecological effects of harvesting Lessonia (Laminariales, Phaeophyta) in central Chile**, *Hydrobiologia*, 1990, **Vol. 204/205**, p. 41 – 47
- [105] **Foto Braunalge Lessonia nigrescens:** <http://www.flickr.com/photos/98955612@N00/500328686/in/set-72157594565986665>
- [106] I. Akatsuka, **Biology of economic algae**, 1994, SPB Academic Publishing
- [107] A. Marburger, **Alginate und Carrageenane – Eigenschaften, Gewinnung und Anwendung in Schule und Hochschule**, 2003, Philipps-Universität Marburg, Dissertation
- [108] **Jahr 2011, Alginsäure:** <http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/biochemie/232>

- [109] J. P. Soares, J. E. Santos, G. O. Chierice, E. T. G. Cavaleiro, **Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt**, Eclética Química, 2004, **Vol. 29** (Issue 2), p. 57 – 63
- [110] H. Storz, K. J. Müller, F. Ehrhart, I. Gómez, S. G. Shirley, P. Gessner, G. Zimmermann, E. Weyand, V. L. Sukhorukov, T. Forst, M. M. Weber, H. Zimmermann, W. M. Kulicke, U. Zimmermann, **Physicochemical features of ultra-high viscosity alginates**, Carbohydrate Research, 2009, **Vol. 344** (Issue 8), p. 985 – 995
- [111] M. Farrenkopf, **Koks – Die Geschichte eines Wertstoffes, Band I.**, 2003, Bochum, Selbstverlag des Deutschen Bergbau-Museums
- [112] O. Simmersbach, G. Schneider, **Grundlagen der Koks-Chemie**, 1930, Berlin, Verlag von Julius Springer
- [113] G. C. Hughes, M. I. Wohlgenant, B. J. Doerksen, **Chapter 12.1: ConocoPhillips delayed coking process**, in Robert A. Meyers, **Handbook of petroleum refining processes**, Third Edition, McGraw-Hill Handbooks, 2004
- [114] **Flussdiagramm "Delayed Coking"**: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cracken.png>
- [115] A. de Klerk, **Fischer-Tropsch Refining**, 2011, Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA
- [116] **Statistik der Kohlenwirtschaft e.V.: Internationale Klassifikation der Kohle**: <http://www.kohlenstatistik.de/ftp/Kohlearten.pdf>
- [117] G. Egloff, **The Reactions of Pure Hydrocarbons**, 1937, New York, Reinhold Publishing Corporation
- [118] G. Schulz, P. Paessler, H. Henrici, K. Broellos, **Verfahren zur Herstellung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen**, 1983, Patent DE 2947005 A1
- [119] SGL Carbon SE, **Graphitierter Kathodenblock mit einer abrasionsbeständigen Oberfläche**, 2012, Patent DE 102011004013 A1
- [120] W. Frohs, F. Hiltmann, J. Tomala, **Kohlenstoffkörper, Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffkörpers und seine Verwendung**, 2011, Patent DE 102010029538 A1
- [121] **Jahr 2012, Carbones Holding GmbH, Anthrazitkohle**: <http://www.carbones.at/Produkte/Anthrazitkohle>
- [122] **Jahr 2011, Kohlenstoff**: http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/modifikationen_c/modifikationen_c.htm
- [123] A. Krüger, **Neue Kohlenstoffmaterialien – Eine Einführung**, 2007, Wiesbaden, B.G. Teubner Verlag, GWV Fachverlage GmbH
- [124] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, **Activated Carbon**, First Edition, 2006, Elsevier Ltd.
- [125] F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, **The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994**, Carbon, 1996, **Vol. 34** (Issue 2), p. 141 – 153
- [126] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, **C₆₀: Buckminsterfullerene**, Nature, 1985, **Vol. 318** (Issue 6042), p. 162 – 163
- [127] **Abbildung Buckminsterfulleren**: <http://www.turbosquid.com/3d-models/buckminsterfullerene-molecule-3d-model/644453>
- [128] S. Iijima, **Helical microtubules of graphitic carbon**, Nature, 1991, **Vol. 354** (Issue 6348), p. 56 – 58
- [129] **Abbildung von den unterschiedlichen Erscheinungsformen der Kohlenstoffnanoröhren**: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/53/Types_of_Carbon_Nanotubes.png/1104px-Types_of_Carbon_Nanotubes.png

- [130] W. Wreszinski, *Die Medizin der alten Ägypter Band III. Der Papyrus Ebers*, 1913, J. C. Hinrichs'sche Buchhandlung, Leipzig: <http://www.hieroglyphen2.de/Wreszinski3/index.html>
- [131] H. Joachim, *Papyrus Ebers. Das älteste Buch über Heilkunde*, 1890, Druck und Verlag von Georg Reimer: <http://digi.ub.uni-heidelberg.de/diglit/joachim1890>
- [132] Anonym, *Glauberus concentratus oder Kern der Glauberschen Schriften*, 1715, Verlag Michael Hubert, Leipzig und Breslau
- [133] C. W. Scheele, *Chemische Abhandlungen von der Luft und dem Feuer*, 1777/1894, Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 58, Leipzig, Engelmann Verlag
- [134] F. Fontana, Mem. Matemat. Fisica Societa Italiana, 1777, Vol. 1, p. 679
- [135] T. Lowitz, *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltskunst und Manufacturen (Crell's Chemische Annalen)*, 1786/1788
- [136] C. Charlot, *Les débuts de l'École spéciale de pharmacie de Montpellier*, Revue d'histoire de la pharmacie, 2003, Vol. 91 (Numéro 339), p. 427 – 438
- [137] R. Ostrejko, *Verfahren zur Gewinnung und Wiederbelebung von Kohle mit großer Entfärbungskraft*, 1901/1902, Kaiserliches Patentamt im Deutschen Reiche, Nr. 136792
- [138] F. R. S. Roscoe, *Anniversary Meeting*, Journal of the Chemical Society, Transactions, 1881, Vol. 39, p. 177 – 201 (über John Stenhouse: p. 185 – 188)
- [139] J. Stenhouse, *On the economical application of charcoal to sanitary purposes*, Royal Institution of Great Britain, Proceedings, 1854 – 1858, Vol. 2, p. 53 – 55
- [140] *World activated carbon to 2014*, Studie Nr. 2626, Juni 2010, Freedonia Group, Inc., 379 Seiten
- [141] W. Schwieger, M. Hartmann, *Poröse Materialien*, Chemie Ingenieur Technik, Juni 2010, Vol. 82 (Issue 6), p. 739 – 946
- [142] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, First Edition, 2006, Elsevier Ltd., S. 274
- [143] S. Ergun, *Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon*, The Journal of Physical Chemistry, 1956, Vol. 60 (Issue 4), p. 480 – 485
- [144] P. L. Walker, *Production of activated carbons: Use of CO₂ versus H₂O as activating agent*, Carbon, 1996, Vol. 34 (Issue 10), p. 1297 – 1299
- [145] J. H. Zou, Z. J. Zhou, F. C. Wang, W. Zhang, Z. H. Dai, H. F. Liu, Z. H. Yu, *Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂*, Chemical Engineering and Processing, 2007, Vol. 46 (Issue 7), p. 630 – 636
- [146] P. C. Koenig, R. G. Squires, N. M. Laurendeau, *Char gasification by carbon dioxide: Further evidence for a two-site model*, Fuel, 1986, Vol. 65 (Issue 3), p. 412 – 416
- [147] F. Rodríguez-Reinoso, J. M. Martín-Martínez, M. Molina-Sabio, *A comparison of the porous texture of two CO₂ activated botanic materials*, Carbon, 1985, Vol. 23 (Issue 1), p. 19 – 24
- [148] S. Guo, J. Peng, W. Li, K. Yang, L. Zhang, S. Zhang, H. Xia, *Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons*, Applied Surface Science, 2009, Vol. 255 (Issue 20), p. 8443 – 8449
- [149] T. Adschiri, T. Furusawa, *Relation between CO₂-reactivity of coal char and BET surface-area*, Fuel, 1986, Vol. 65 (Issue 7), p. 927 – 931
- [150] K. Koba, K. Sakata, S. Ida, *Gasification studies of cokes from coals – The effects of carbonization pressure on optical texture and porosity*, Fuel, 1981, Vol. 60 (Issue 6), p. 499 – 506
- [151] I. Mochida, Y. Korai, H. Fujitsu, K. Takeshita, Y. Komatsubara, K. Koba, H. Marsh, *Aspects of gasification and structure in cokes from coals*, Fuel, 1984, Vol. 63 (Issue 1), p. 136 – 139

- [152] Y. Wu, S. Wu, J. Gu, J. Gao, *Differences in physical properties and CO₂ gasification reactivity between coal char and petroleum coke*, Process Safety and Environmental Protection, 2009, Vol. 87 (Issue 5), p. 323 – 330
- [153] J. Zou, B. Yang, K. Gong, S. Wu, Z. Zhou, F. Wang, Z. Yu, *Effect of mechanochemical treatment on petroleum coke – CO₂-gasification*, Fuel, 2008, Vol. 87 (Issue 6), p. 622 – 627
- [154] S. Pusz, M. Krzesińska, Ł. Smęadowski, J. Majewska, B. Pilawa, B. Kwiecińska, *Changes in a coke structure due to reaction with carbon dioxide*, International Journal of Coal Geology, 2010, Vol. 81 (Issue 4), p. 287 – 292
- [155] C. Lu, S. Xu, Y. Gan, S. Liu, C. Liu, *Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH*, Carbon, 2005, Vol. 43 (Issue 11), p. 2295 – 2301
- [156] J. Díaz-Terán, D. M. Nevskaja, J. L. G. Fierro, A. J. López-Peinado, A. Jerez, *Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD*, Microporous and Mesoporous Materials, 2003, Vol. 60 (Issues 1 – 3), p. 173 – 181
- [157] C. Lu, S. Xu, C. Liu, *The role of K₂CO₃ during the chemical activation of petroleum coke with KOH*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, Vol. 87 (Issue 2), p. 282 – 287
- [158] D. Lozano-Castelló, M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Preparation of activated carbons from spanish anthracite I. Activation by KOH*, Carbon, 2001, Vol. 39 (Issue 5), p. 741 – 749
- [159] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH – A insight into the chemical activation mechanism*, Carbon, 2003, Vol. 41 (Issue 2), p. 267 – 275
- [160] J. H. Shinn, *From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure*, Fuel, 1984, Vol. 63 (Issue 9), p. 1187 – 1196
- [161] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, First Edition, 2006, Elsevier Ltd., Chapter 3
- [162] H. Marsh, D. Crawford, *Carbons of high surface area. A study by adsorption and high resolution electron microscopy*, Carbon, 1982, Vol. 20 (Issue 5), p. 419 – 426
- [163] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M. A. Munecas, *Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity*, The Journal of Physical Chemistry, 1992, Vol. 96 (Issue 6), p. 2707 – 2713
- [164] D. Lennon, D. T. Lundie, S. D. Jackson, G. J. Kelly, S. F. Parker, *Characterization of activated carbon using X-ray photoelectron spectroscopy and inelastic neutron scattering spectroscopy*, Langmuir, 2002, Vol. 18 (Issue 12), p. 4667 – 4673
- [165] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, First Edition, 2006, Elsevier Ltd., S. 182
- [166] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*, Carbon, 2000, Vol. 38 (Issue 14), p. 1995 – 2001
- [167] H. P. Boehm, *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, Carbon, 2002, Vol. 40 (Issue 2), p. 145 – 149
- [168] F. Rodríguez-Reinoso, *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*, Carbon, 1998, Vol. 36 (Issue 3), p. 159 – 175
- [169] M. Cadek, F. Béguin, E. Raymundo-Piñero, *Carbonized biopolymers and carbonization process*, 2009, Patent US 2009052117 A1
- [170] M. Cadek, F. Frohs, M. Wachtler, *Porous coke and method of producing the porous coke*, 2010, Patent US 2010014216 A1
- [171] T. Kirschbaum, A. Rota, *Verfahren zur Herstellung von mit Base aktiviertem Kohlenstoff*, 2011, Patent DE 102010002706 A1

- [172] T. Kirschbaum, **Poröser Kohlenstoff mit hoher volumetrischer Kapazität für Doppelschicht-kondensatoren**, 2011, Patent DE 102010029034 A1
- [173] Jahr 2011: <http://www.pharmazie-lehrbuch.de/kapitel/3-4.pdf>
- [174] D. Dyson, **X-ray and electron diffraction studies in materials science**, 2004, Maney Publishing
- [175] C. D. Wagner, **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, 1979, Minnesota, Perkin-Elmer
- [176] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**, 2003, 3. Auflage, New York, Springer
- [177] D. B. Williams, C. B. Carter, **Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science**, 2009, Second Edition, New York, Springer
- [178] Homepage Firma Quantachrome: <http://www.quantachrome.de/home/>
- [179] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, **Reporting physisorptions data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**, Pure & Applied Chemistry, (IUPAC Technical Reports and Recommendations 1984), 1985, Vol. 57 (Issue 4), p. 603 – 619
- [180] CARBONIT Filtertechnik GmbH, **Naturprodukt Aktivkohle – Hintergründe und Anwendbarkeit**: <http://www.carbonit.com/cms/images/stories/werbemittel/Broschuere-Naturprodukt-Aktivkohle/101493-D01.pdf>
- [181] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**, 2004, Springer
- [182] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**, Journal of the American Chemical Society, 1938, Vol. 60 (Issue 2), p. 309 – 319
- [183] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, **Activated Carbon**, First Edition, 2006, Elsevier Ltd., S. 151
- [184] B. Straube, **Kritische Untersuchung und Standardisierung physikalisch-chemischer Messmethoden zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche und Porenverteilung von Adsorbentien**, 1985, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Dissertation
- [185] L. Gurvich, Journal of the Physical Chemistry Society of Russia, 1915, Vol. 47, p. 805
- [186] J. H. de Boer, B. G. Linsen, T. van der Plas, G. J. Zondervan, **Studies on pore systems in catalysts: VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method**, Journal of Catalysis, 1965, Vol. 4 (Issue 6), p. 649 – 653
- [187] B. C. Lippens, J. H. de Boer, **Studies on pore systems in catalysts: V. The t method**, Journal of Catalysis, 1965, Vol. 4 (Issue 3), p. 319 – 323
- [188] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T. J. Osinga, **The t-curve of multimolecular N₂-adsorption**, Journal of Colloid and Interface Science, 1966, Vol. 21 (Issue 4), p. 405 – 414
- [189] R. W. Magee, **Evaluation of the external surface area of carbon black by nitrogen adsorption**, Rubber Chemistry and Technology, 1995, Vol. 68 (Issue 4), p. 590 – 600
- [190] G. Halsey, **Physical adsorption on non-uniform surfaces**, Journal of Chemical Physics, 1948, Vol. 16 (Issue 10), p. 931 – 937
- [191] M. Polanyi, **Über die Adsorption vom Standpunkt des dritten Wärmesatzes**, Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft, 1914, Vol. 16, p. 1012 – 1016
- [192] M. Polanyi, **Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch ein festes nichtflüchtiges Adsorberis**, Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft, 1916, Vol. 18, p. 55 – 80
- [193] M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1947, Vol. 55, p. 331
- [194] Quantachrome Instruments, **AUTOSORB-1, AS1Win Version 1.5X, OPERATING MANUAL**, 2008

-
- [195] M. M. Dubinin, *Porenstruktur und Adsorptionseigenschaften von Aktivkohlen*, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Editors P.L. Walker and M. Dekker, 1966, New York, p. 51 – 118
- [196] M. M. Dubinin, H. F. Stoeckli, *Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents*, Journal of Colloid and Interface Science, 1980, **Vol. 75** (Issue 1), p. 34 – 42
- [197] M. M. Dubinin, *The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces*, Chemical Reviews, 1960, **Vol. 60** (Issue 2), p. 235 – 241
- [198] R. Evans, U. M. B. Marconi, *Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1986, **Vol. 82** (Issue 10), p. 1763 – 1787
- [199] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, *Bridging scales from molecular simulations to classical thermodynamics: density functional theory of capillary condensation in nanopores*, Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, **Vol. 15** (Issue 3), p. 347 – 365
- [200] W. K. Hastings, *Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications*, Biometrika, 1970, **Vol. 57** (Issue 1), p. 97 – 109
- [201] K. E. Gubbins, M. Sliwinska-Bartkowiak, *Molecular simulation of phase transitions in pores*, Molecular Simulation, 1996, **Vol. 17** (Issues 4 – 6), p. 333 – 367
- [202] K. S. Page, P. A. Monson, *Phase equilibrium in a molecular model of a fluid confined in a disordered porous material*, Physical Review E, 1996, **Vol. 54** (Issue 1), p. R29 – R32
- [203] K. S. Page, P. A. Monson, *Monte Carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in a disordered porous material*, Physical Review E, 1996, **Vol. 54** (Issue 6), p. 6557 – 6564
- [204] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinska-Bartkowiak, *Phase separation in confined systems*, Reports on Progress in Physics, 1999, **Vol. 62** (Issue 12), p. 1573 – 1659
- [205] P. B. Balbuena, K. E. Gubbins, *Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores*, Langmuir, 1993, **Vol. 9** (Issue 7), p. 1801 – 1814
- [206] J. P. Olivier, *Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory*, Journal of Porous Materials, 1995, **Vol. 2** (Issue 1), p. 9 – 17
- [207] P. I. Ravikovitch, G. L. Haller, A. V. Neimark, *Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts*, Advances in Colloid and Interface Science, 1998, **Vol. 76 – 77**, p. 203 – 226
- [208] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, A. V. Neimark, *Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores*, Physical Review E, 2001, **Vol. 64** (Issue 1), p. 011602
- [209] D. J. Adams, *Grand canonical ensemble Monte Carlo for a Lennard-Jones fluid*, Molecular Physics, 1975, **Vol. 29** (Issue 1), p. 307 – 311
- [210] W. van Megen, I. K. Snook, *Physical adsorption of gases at high pressure I. The critical region*, Molecular Physics, 1982, **Vol. 45** (Issue 3), p. 629 – 636
- [211] W. van Megen, I. K. Snook, *Physical adsorption of gases at high pressure III. Adsorption in slit-like pores*, Molecular Physics, 1985, **Vol. 54** (Issue 3), p. 741 – 755
- [212] P. K. Peterson, K. E. Gubbins, *Phase transitions in a cylindrical pore; Grand canonical Monte Carlo, mean field theory and the Kelvin equation*, Molecular Physics, 1987, **Vol. 62** (Issue 1), p. 215 – 226
- [213] J. P. R. B. Walton, N. Quirke, *Capillary condensation: a molecular simulation study*, Molecular Simulation, 1989, **Vol. 2** (Issues 4 – 6), p. 361 – 391
-

- [214] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark, **Unified approach to pore size characterization on microporous carbonaceous materials from N_2 , Ar, and CO_2 adsorption isotherms**, Langmuir, 2000, Vol. 16 (Issue 5), p. 2311 – 2320
- [215] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark, **Evaluation of pore structure parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption**, The Journal of Physical Chemistry B, 1997, Vol. 101 (Issue 19), p. 3671 – 3679
- [216] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, N. Quirke, **A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements**, Carbon, 1989, Vol. 27 (Issue 6), p. 853 – 861
- [217] S. K. Bhatia, **Density functional theory analysis of the influence of pore wall heterogeneity on adsorption in carbons**, Langmuir, 2002, Vol. 18 (Issue 18), p. 6845 – 6856
- [218] E. A. Ustinov, D. D. Do, V. B. Fenelonov, **Pore size distribution analysis of activated carbons: Application of density functional theory using nongraphitized carbon black as a reference system**, Carbon, 2006, Vol. 44 (Issue 4), p. 653 – 663
- [219] J. Jagiello, M. Thommes, **Comparison of DFT characterization methods based on N_2 , Ar, CO_2 , and H_2 adsorption applied to carbons with various pore size distributions**, Carbon, 2004, Vol. 42 (Issue 7), p. 1227 – 1232
- [220] T. Roussel, J. Jagiello, R. J. M. Pellenq, M. Thommes, C. Bichara, **Testing the feasibility of using the density functional theory route for pore size distribution calculations of ordered microporous carbons**, Molecular Simulation, 2006, Vol. 32 (Issue 7), p. 551 – 555
- [221] J. C. Palmer, S. J. Jain, K. E. Gubbins, N. Cohaut, J. E. Fischer, R. K. Dash, Y. Gogotsi, **Hybrid reverse monte carlo simulations of microporous carbons**, in **Characterisation of porous solids VIII – Proceedings of the 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids**, RSC Publishing: <http://gubbins.ncsu.edu/users/jeremy/PalmerCOPSVIII08.pdf>
- [222] P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, **Density functional theory model of adsorption on amorphous and microporous silica materials**, Langmuir, 2006, Vol. 22 (Issue 26), p. 11171 – 11179
- [223] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, **Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons**, Carbon, 2009, Vol. 47 (Issue 7), p. 1617 – 1628
- [224] C. H. Hamann, W. Vielstich, **Elektrochemie**, 4. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, 2005, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [225] R. Holze, **Leitfaden der Elektrochemie**, Teubner Studienbücher Chemie, 1998, Stuttgart, Leipzig, B.G. Teubner
- [226] Y. Marcus, **Ion Solvation**, 1985, John Wiley and Sons Ltd.
- [227] G. Wedler, **Lehrbuch der physikalischen Chemie**, 4. vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, 1997, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [228] F. Kohlrausch, L. Holborn, **Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der wässrigen Lösungen**, 2. Auflage, 1916, Leipzig, B. G. Teubner
- [229] **Information Elektrolyse**: <http://de.wikipedia.org/wiki/Elektrolyse>
- [230] K. Izutsu, **Electrochemistry in Nonaqueous Solutions**, 2009, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, S. 4 ff
- [231] P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, **Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors**, Journal of The Electrochemical Society, 2003, Vol. 150 (Issue 3), p. A292 – A300
- [232] K. Izutsu, **Electrochemistry in Nonaqueous Solutions**, 2009, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, S. 338

- [233] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, **Effect of pore size and surface area of carbid derived carbons on specific capacitance**, Journal of Power Sources, 2006, **Vol. 158** (Issue 1), p. 765 – 772.
- [234] H. Helmholtz, **Studien über electrische Grenzschichten**, Annalen der Physik, 1879, **Vol. 243** (Issue 7), p. 337 – 382
- [235] G. Gouy, **Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte**, Journal de Physique Théorique et Appliquée, 1910, **Vol. 9**, p. 457 – 468
- [236] D. L. Chapman, **A contribution to the theory of electrocapillarity**, Philosophical Magazine Series 6, 1913, **Vol. 25** (Issue 148), p. 475 – 481
- [237] O. Stern, **Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht**, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 1924, **Vol. 30**, p. 508 – 516
- [238] D. C. Grahame, **The electrical double layer and the theory of electrocapillarity**, Chemical Reviews, 1947, **Vol. 41** (Issue 3), p. 441 – 501
- [239] N. F. Mott, R. J. Watts-Tobin, **The interface between a metal and an electrolyte**, Electrochimica Acta, 1961, **Vol. 4** (Issues 2 – 4), p. 79 – 107
- [240] J. O. M. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Müller, **On the structure of charged interfaces**, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1963, **Vol. 274** (Issue 1356), p. 55 – 79
- [241] N. D. Lang, W. Kohn, **Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy**, Physical Review B, 1970, **Vol. 1** (Issue 12), p. 4555 – 4568
- [242] **Homepage Firma Maccor**: <http://www.maccor.com/>
- [243] T. Christen, M. W. Carlen, **Theory of Ragone plots**, Journal of Power Sources, 2000, **Vol. 91** (Issue 2), p. 210 – 216
- [244] W. G. Pell, B. E. Conway, **Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors**, Journal of Power Sources, 1996, **Vol. 63** (Issue 2), p. 255 – 266
- [245] **Homepage Firma Ametek**: <http://www.solartronanalytical.com/index.htm>
- [246] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, **Theory of electric polarization, Vol. I. & II.**, 1978, Elsevier
- [247] D. Haarer, H. W. Spiess, **Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper**, 1995, Darmstadt, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG, **S. 370 ff**
- [248] P. Debye, **Polar Molecules**, 1929, Dover Publications, Inc.
- [249] P. Debye, **Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren**, Physikalische Zeitschrift, 1912, **Vol. 13**, p. 97 – 101
- [250] K. Cole, R. Cole, **Dispersion and absorption in dielectrics – I. Alternating current characteristics**, The Journal of Chemical Physics, 1941, **Vol. 9** (Issue 4), p. 341 – 352
- [251] R. H. Cole, D. W. Davidson, **High frequency dispersion in n-propanol**, The Journal of Chemical Physics, 1952, **Vol. 20** (Issue 9), p. 1389 – 1391
- [252] R. H. Cole, D. W. Davidson, **Dielectric relaxation in glycerine**, The Journal of Chemical Physics, 1950, **Vol. 18** (Issue 10), p. 1417
- [253] S. Havriliak, S. Negami, **A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems**, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1966, **Vol. 14** (Issue 1), p. 99 – 117
- [254] S. Havriliak, S. Negami, **A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers**, Polymer, 1967, **Vol. 8**, p. 161 – 210

- [255] **Versuch FP 19: Dielektrische Materialeigenschaften:** <http://www.physik.uni-augsburg.de/exp5/Lehre/download/fp19-anleitung.pdf>
- [256] J. Maxwell, **A treatise of electricity and magnetism**, 1873, Oxford University Press, London
- [257] K. W. Wagner, **Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen**, Electrical Engineering (Archiv für Elektrotechnik), 1914, **Vol. 2** (Issue 9), p. 371 – 387
- [258] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, A. Loidl, **Origin of apparent colossal dielectric constants**, Physical Review B, 2002, **Vol. 66**, Artikel Nr. 052105
- [259] R. de Levie, **On porous electrodes in electrolyte solutions**, Electrochimica Acta, 1963, **Vol. 8** (Issue 10), p. 751 – 780
- [260] B. E. Conway, **Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications**, 1999, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **S. 382**
- [261] R. de Levie, **On porous electrodes in electrolyte solutions-IV.**, Electrochimica Acta, 1964, **Vol. 9** (Issue 9), p. 1231 – 1245
- [262] R. de Levie, **On impedance measurements: The determination of the double layer capacitance in the presence of an electrode reaction**, Electrochimica Acta, 1965, **Vol. 10** (Issue 4), p. 395 – 402
- [263] J. E. B. Randles, **Kinetics of rapid electrode reactions**, Discussions of the Faraday Society, 1947, **Vol. 1**, p. 11 – 19
- [264] B. E. Conway, **Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications**, 1999, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **S. 508**
- [265] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, **Impedance Spectroscopy – Theory, Experiment, and Applications**, Second Edition, 2005, John Wiley & Sons, Inc., **S. 38 und 40**
- [266] B. E. Conway, **Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications**, 1999, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **S. 528 ff**
- [267] B. E. Conway, **Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications**, 1999, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **S. 482 f**
- [268] B. E. Conway, **Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications**, 1999, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, **S. 545**
- [269] T. Kurz, **Elektronenspinresonanz in nanoskaligen Systemen**, 2006, Lehrstuhl für Experimentalphysik V – Elektronische Korrelationen und Magnetismus, Universität Augsburg, Dissertation
- [270] S. Emmert, M. Wolf, R. Gulich, S. Krohns, S. Kastner, P. Lunkenheimer, A. Loidl, **Electrode polarization effects in broadband dielectric spectroscopy**, The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems, 2011, **Vol. 83** (Issue 2), p. 157 – 165
- [271] S. Emmert, **Blockierende Elektroden in der dielektrischen Spektroskopie**, 2010, Lehrstuhl für Experimentalphysik V – Elektronische Korrelationen und Magnetismus, Universität Augsburg, Bachelorarbeit
- [272] J. Barthel, M. Kleebauer, R. Buchner, **Dielectric relaxation of electrolyte solutions in acetonitrile**, Journal of Solution Chemistry, 1995, **Vol. 24** (Issue 1), p. 1 – 17
- [273] C. H. Hamann, W. Vielstich, **Elektrochemie**, 4. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, 2005, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **S. 59**
- [274] T. Otowa, R. Tanibata, M. Itoh, **Production and adsorption characteristics of MAXSORB: high-surface-area active carbon**, Gas Separation & Purification, 1993, **Vol. 7** (Issue 4), p. 241 – 245

- [275] A. Marcilla, M. Asensio, I. Martín-Gullón, *Influence of the carbonization heating rate on the physical properties of activated carbons from a sub-bituminous coal*, Carbon, 1996, Vol. 34 (Issue 4), p. 449 – 456
- [276] S. Bonnamy, *Carbonization of various precursors. Effect of heating rate Part I: Optical microscopy studies*, Carbon, 1999, Vol. 37 (Issue 11), p. 1691 – 1705
- [277] S. Bonnamy, *Carbonization of various precursors. Effect of heating rate Part II: Transmission electron microscopy and physicochemical studies*, Carbon, 1999, Vol. 37 (Issue 11), p. 1707 – 1724
- [278] W. Xie, Z. Chen, H. Cheng, Z. Chu, Y. Zhou, *Effect of carbonization heating rate on the pore structure of hollow-porous carbon fibers*, Rare Metal Materials and Engineering, 2009, Vol. 38 (Supplement 2), p. 337 – 339
- [279] F. Béguin, E. Raymundo-Piñero, E. Frackowiak, *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, 2010, CRC Press, Taylor & Francis Group
- [280] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, 2005, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, S. 285 ff
- [281] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, 2009, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [282] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Second Edition, 2001, John Wiley & Sons, Inc.
- [283] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications*, 1999, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers
- [284] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach, *Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions*, Journal of The Electrochemical Society, 2000, Vol. 147 (Issue 7), p. 2486 – 2493
- [285] R. Lin, P. L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, P. Simon, *Microelectrode study of pore size, ion size, and solvent effects on the charge/discharge behavior of microporous carbons for electrical double-layer capacitors*, Journal of The Electrochemical Society, 2009, Vol. 156 (Issue 1), p. A7 – A12
- [286] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, *Ion sieving effects in the electrical double layer of porous carbon electrodes: Estimating effective ion size in electrolytic solutions*, Journal of Physical Chemistry B, 2001, Vol. 105 (Issue 29), p. 6880 – 6887
- [287] D. Aurbach, M. D. Levi, G. Salitra, N. Levy, E. Pollak, J. Muthu, *Cation trapping in highly porous carbon electrodes for EDLC cells*, Journal of The Electrochemical Society, 2008, Vol. 155 (Issue 10), p. A745 – A753
- [288] J. Segalini, B. Daffos, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Qualitative electrochemical impedance spectroscopy study of ion transport into sub-nanometer carbon pores in electrochemical double layer capacitor electrodes*, Electrochimica Acta, 2010, Vol. 55 (Issue 25), p. 7489 – 7494
- [289] T. Christen, M. W. Carlen, C. Ohler, *Energy-power relations of supercaps from impedance spectroscopy data*, 9th Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, December 1999, Deerfield Beach, U.S.A.
- [290] P. Kurzweil, *AC Impedance Spectroscopy – A powerful tool for the characterization of materials and electrochemical power sources*, 14th International Seminar on Double Layer Capacitors, December 2004, Deerfield Beach, U.S.A.
- [291] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications*, 1999, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Chapter 14

- [292] H. Keiser, K. D. Beccu, M. A. Gutjahr, ***Abschätzung der Porenstruktur poröser Elektroden aus Impedanzmessungen***, Electrochimica Acta, 1976, **Vol. 21** (Issue 8), p. 539 – 543
- [293] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, ***Activated Carbon***, First Edition, 2006, Elsevier Ltd., **S. 17**
- [294] H. Marsh, ***A tribute to Philip L. Walker***, Carbon, 1991, **Vol. 29** (Issue 6), p. 703 – 704
- [295] A. Krüger, ***Neue Kohlenstoffmaterialien – Eine Einführung***, 2007, Wiesbaden, B.G. Teubner Verlag, GWV Fachverlage GmbH, **S. 14 ff**
- [296] U. Hofmann, A. Ragoss, G. Rüdorff, R. Holst, W. Ruston, A. Russ, G. Ruess, ***Die Struktur und die Graphitierung von Kohlenstoff***, Zeitschrift für anorganische Chemie, 1947, **Vol. 255** (Issues 1 – 3), p. 195 – 211
- [297] XPS-Datenbank: <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [298] C. Hu, C. Wang, ***Effects of electrolytes and electrochemical pretreatments on the capacitive characteristics of activated carbon fabrics for supercapacitors***, Journal of Power Sources, 2004, **Vol. 125** (Issue 2), p. 299 – 308
- [299] P. Nowicki, R. Pietrzak, H. Wachowska, ***X-ray Photoelectron Spectroscopy study of nitrogen-enriched active carbons obtained by ammosidation and chemical activation of brown and bituminous coals***, Energy & Fuels, 2010, **Vol. 24** (Issue 2), p. 1197 – 1206
- [300] A. Oberlin, ***High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization***, in ***Chemistry and Physics of Carbon***, Vol. 22, 1989, New York, Throrwer PA. Marcel Dekker Inc., **S. 1 – 143**
- [301] M. J. Illán-Gómez, A. García-García, C. S. M. de Lecea, A. Linares-Solano, ***Activated carbons from Spanish coals. 2. Chemical activation***, Energy & Fuels, 1996, **Vol. 10** (Issue 5), p. 1108 – 1114

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich ausdrücklich bei allen ganz herzlich bedanken, die mich in der Entstehungszeit dieser Arbeit unterstützt haben und zur Fertigstellung in vielfältiger Art und Weise beigetragen haben. Mein ganz besonderer Dank gilt...

PROF. DR. ARMIN RELLER für das interessante Thema, die intensive Betreuung während der Durchführung, die Übernahme des Erstgutachtens und die Freiräume zur Erstellung der Arbeit.

DR. HUBERT JÄGER für die Möglichkeit der Durchführung der experimentell notwendigen Arbeiten im Rahmen einer Doktorandenstelle im Bereich Technology & Innovation der zentralen Konzernforschung der *SGL Group*.

PROF. DR. ALOIS LOIDL für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, sowie die Möglichkeit zur intensiven Kooperation mit seinem Lehrstuhl.

PRIV.-DOZ. DR. PETER LUNKENHEIMER für die zahlreichen engagierten und kompetenten Impulse, sowie fachlichen Diskussionen, die maßgeblich zum Verständnis der dielektrischen Spektroskopie beigetragen haben.

DR. RUDOLF GULICH für die überaus intensive Hilfestellung zu allen auftretenden Problemen während der schriftlichen Ausführung der Arbeit.

DR. DIETMAR KLANK und allen Mitarbeitern der Firma *Quantachrome* für die überaus freundliche Unterstützung bei allen auftretenden Problemen bezüglich der Physisorptionsanalytik.

ROBERT MERKLE für die Ermöglichung der ESEM-Aufnahmen am AMU.

JÜRGEN MAYER für die Durchführung der XPS-Messungen am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Augsburg.

ALLEN KOLLEGINNEN UND KOLLEGEN, B.Sc. Sebastian Emmert, Dipl.-Physiker Martin Wolf, Dr. Irina Oswald, Dr. Benjamin Achzet, Dr. Volker Zepf, Dr. Simon Meißner, Dr. Andrea Thorenz, Renate Diessenbacher, für die Zusammenarbeit.

GÜNTER ULBRICH und allen Mitarbeitern der Firma JOH. WALCH GmbH & Co KG für die graphische Ausarbeitung und schnelle Umsetzung des Druckerzeugnisses mit PUR-Bindung.

CLAUDIA UND LOTHAR BURZLER, meinen Eltern, die mir meinen bisherigen Lebensweg immer bedingungslos ermöglicht haben und mich bestmöglichst unterstützt haben.

ERWIN FEUERSTEIN, meinem Großvater, für die sehr schnelle Korrektur der schriftlichen Ausführung der Arbeit hinsichtlich der deutschen Rechtschreibung und Grammatik.

ROLAND ANTON ZIEGLER, meinem Freund, für die Unterstützung meines gewählten Weges der Dissertation und die unendliche Geduld während der Entstehungszeit.

ZUR PERSON

CURRICULUM VITAE

Name: **Raphaela Burzler**

Geburtsdatum: 01. Februar 1983

Geburtsort: Augsburg

WISSENSCHAFTLICHER WERDEGANG:

Mai 2011 – Juli 2013	Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Dissertation am Lehrstuhl für Ressourcenstrategie bei <i>Prof. Dr. Armin Reller</i> an der Universität Augsburg
November 2008 – April 2011	Doktorandin bei Technology & Innovation, Konzernforschung der <i>SGL Group</i> in Meitingen
Juli 2008	Master of Science
April 2006 – Juli 2008	Masterstudium der Materialwissenschaften an der Universität Augsburg
Mai 2006	Bachelor of Science
Oktober 2002 – März 2006	Bachelorstudium der Materialwissenschaften an der Universität Augsburg

SCHULBILDUNG:

Juni 2002	Allgemeine Hochschulreife
September 1993 – Juni 2002	Gymnasium Maria Stern in Augsburg
September 1989 – Juli 1993	Grundschule Süd in Königsbrunn bei Augsburg
